COMPTES RENDUS

205

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

205

TOME DEUX CENT-CINQUIÈME.

JUILLET — DÉCEMBRE 1937.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1937

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 JUILLET 1937.

PRÉSIDENCE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Farid Boulad Bey**, Membre de l'Institut d'Égypte, qui assiste à la séance.

M. E.-L. **Bouvier** fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé *Étude des Saturnioïdes normaux* (Famille des Saturniidés).

M. E. **Jouguet** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Max Serruys intitulé *La combustion détonante dans les moteurs à explosion. Facteurs et incidences d'ordre physique et mécanique*, avec une *Préface* de M. A. Métral, et pour lequel il a écrit lui-même une *Préface*.

PLIS CACHETÉS.

M. E. **Tarlet** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 1er octobre 1928 et enregistré sous le n° 10052.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée *Aéroplane à ailes rotatives.*

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

MM. **R.-L. Mayer** et **C. Oechslin** demandent l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 9 novembre 1936 et enregistré sous le n° 11222.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée *Antistreptococciques.*

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie.)

M. **Xavier Séjourné** demande l'ouverture de deux plis cachetés reçus dans la séance du 28 juin 1937 et enregistrés sous les nos 11308 et 11309.

Ces plis, ouverts en séance par M. le Président, contiennent deux Notes intitulées respectivement *Le système saturnien; une explication possible de la structure des anneaux et de leurs conditions d'équilibre dans un milieu supposé magnétique; — L'équilibre du système saturnien; une nouvelle théorie de la genèse des cirques lunaires, et son application possible à l'étude des structures lunaire et martienne.*

(Renvoi à la Section d'Astronomie.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la *Chaire de Médecine* vacante au Collège de France.

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie.)

L'**Université d'Allahabad** invite l'Académie à se faire représenter à la célébration du *Cinquantième anniversaire* de sa fondation, le 16 novembre 1937.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Correspondance scientifique de l'*Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg, XVIIIe siècle, 1766-1782 (en langue russe).

2° IIe Congrès mondial du Pétrole. *Nomenclature des termes techniques de l'Industrie du Pétrole* (allemand-anglais-français) (Autographié).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Éléments d'une théorie générale des chaînes constantes simples de Markoff.* Note de M. **Wolfgang Dœblin**, présentée par M. Émile Borel.

But de cette Note. — Les événements en chaîne de Markoff ont été étudiés dans des cas de plus en plus étendus par divers auteurs. On peut se proposer de formuler une théorie générale ne faisant intervenir, pour les résultats obtenus, qu'un nombre minimum d'hypothèses toutes satisfaites dans les cas déjà étudiés. Mais, bien entendu, en gagnant en généralité comme nous le ferons dans ce qui suit, les énoncés se compliquent parce que des cas nouveaux se présentent.

Définition générale des chaînes simples constantes de Markoff. — Soient W un ensemble non vide quelconque, $\mathcal{F}$ une famille de sous-ensembles de W (dits mesurables) (comprenant W et l'ensemble vide), formant un corps Borélien. Faisons correspondre à chaque ensemble mesurable $\mathcal{E}$ et à chaque point $E \in W$ une grandeur bien définie $P^{(1)}(E, \mathcal{E}) \geqq 0$, complètement additive par rapport à $\mathcal{E}$, avec $P^{(1)}(E, W) = 1$, mesurable par rapport à E pour chaque $\mathcal{E} \in \mathcal{F}$. Nous interpréterons $P^{(1)}(E, \mathcal{E})$ comme la probabilité de passage de E en $\mathcal{E}$ d'un certain point mobile en une épreuve. Nous désignerons par $P^{(n)}(E, \mathcal{E})$ le $n^{\text{ième}}$ itéré de $P^{(1)}(E, \mathcal{E})$. On a deux problèmes : I. Problème analytique : étude de l'allure asymptotique de la distribution $P^{(n)}(E, \mathcal{E})$ pour $n \to \infty$. II. Problème probabiliste : étude du mouvement du point mobile.

Définitions et hypothèses. — Soit $Q(E, \mathcal{E})$ la probabilité pour que le point mobile issu de E passe une infinité de fois par $\mathcal{E}$. Nous dirons que $\mathcal{E}$ ($\in \mathcal{F}$) est inessentiel si $Q(E, \mathcal{E}) = 0$ quel que soit E, essentiel dans le cas contraire. Si $\mathcal{E}$ est la somme d'une infinité dénombrable d'ensembles inessentiels, nous dirons que $\mathcal{E}$ est essentiel impropre, dans le cas contraire $\mathcal{E}$

est dit absolument essentiel. Un ensemble $\mathcal{E} \in \mathcal{F}$ qui satisfait aux deux conditions :

a. $P^{(1)}(E, W - \mathcal{E}) = 0$ si $E \in \mathcal{E}$ et *b*, si $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ sont deux sous-ensembles disjoints de $\mathcal{E}$, on n'a pas à la fois $P^{(1)}(E, W - \mathcal{E}_1) = 0$ si $E \in \mathcal{E}_1$ et $P^{(1)}(E, W - \mathcal{E}_2) = 0$ si $E \in \mathcal{E}_2$, est dit *pseudo-final*. Il existe toujours des ensembles satisfaisant à *a* (p. ex. W). Soit $\mathcal{O}$ un ensemble $\in \mathcal{F}$ satisfaisant à *a*. Alors : ou bien $\mathcal{O}$ est pseudo-final, ou bien, il y a dans $\mathcal{O}$ deux ensembles $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}'$ disjoints satisfaisant chacun à *a*. Si $\mathcal{E}_1$, par exemple, ne satisfait pas à *b*, il y aura dans $\mathcal{E}_1$ deux ensembles disjoints $\mathcal{E}_2$ et $\mathcal{E}'_2$ satisfaisant à *a*. On peut ainsi, à partir de $\mathcal{O}$, construire des suites descendantes d'ensembles, satisfaisant à *b*, finies ou transfinies. Plaçons-nous dans le cas où, pour chaque ensemble tel que $\mathcal{O}$, il existe une suite aboutissant finalement à un ensemble $\mathcal{E} \in \mathcal{F}$, satisfaisant à *a*, mais $\mathcal{E}$ ne comprenant plus plusieurs ensembles disjoints satisfaisant isolément à *a*. Il existe alors des ensembles pseudo-finals (qu'on peut définir d'une façon univoque). Soit $\Sigma \mathcal{L}_y$ la réunion des ensembles pseudo-finals. Nous n'étudions ici que les cas où $\Sigma \mathcal{L}_y$ est mesurable. Il en sera toujours ainsi si la famille $\{\mathcal{L}_y\}$ est finie ou dénombrable.

Énoncés. — $W - \Sigma \mathcal{L}_y$ est inessentiel ou essentiel impropre. On peut écrire

$$W - \Sigma \mathcal{L}_y = \mathcal{E}_1 + \ldots + \mathcal{E}_n + \ldots,$$

tel que $P^{(n)}(E, \mathcal{E}i) \to 0$ quels que soient E et *i*. Soit $\mathcal{L}_y$ un ensemble pseudo-final. Trois cas peuvent se présenter :

1° $\mathcal{L}_y$ est essentiel impropre [donc $\mathcal{L}_y = \Sigma \mathcal{E}'_i$ avec $P^{(n)}(E, \mathcal{E}'_i) \to 0$];

2° $\mathcal{L}_y$ est essentiel impropre et il existe dans $\mathcal{L}_y$ un ensemble $\mathcal{G}_y$, absolument essentiel avec $P^{(1)}(E, W - \mathcal{G}_y) = 0$ si $E \in \mathcal{G}_y$ et tel que si $\mathcal{E} \subset \mathcal{G}_y$ est essentiel, on a $Q(E, \mathcal{E}) = 1$ si $E \subset \mathcal{G}_y$. $\mathcal{G}_y$ sera dit *ensemble final;*

3° Cas anormal. $\mathcal{L}_y$ est absolument essentiel, mais il n'existe pas d'ensemble $\mathcal{G}_y$. Dans ce cas, il existe une infinité non dénombrable d'ensembles disjoints essentiels impropres $\subset \mathcal{L}_y$ tels qu'on puisse rester indéfiniment (sans sortir) dans chacun de ces ensembles avec probabilité $> 1/2$. (Nous ne croyons pas qu'on puisse nommer des cas anormaux.)

Les énoncés qui suivent s'appliquent aux deux cas 2° et 3°, mais se simplifient sensiblement dans le cas 2°.

$\mathcal{L}_y$ est de la forme $\mathcal{L}'_y + R_y$, R_y étant essentiel impropre, $\mathcal{L}'_y$ étant pseudo-final et se divisant en $d(y)$ sous-ensembles disjoints dits sous-ensembles cycliques $1(y), \ldots, d(y)$, tels que le point mobile se trouvant dans $\mathcal{L}'_y$

passe presque sûrement à chaque épreuve d'un sous-ensemble cyclique au suivant.

Disons qu'une propriété a lieu pour presque tout $E \in \mathcal{L}'_y$, si elle a lieu pour tout $E \in \mathcal{L}'_y$ sauf dans un ensemble iness. ou ess. impropre. Alors pour presque tout $E \in \mathcal{L}'_y$ $\limsup_{n \to \infty} P^{(n)}(E, \mathcal{E})$ est indépendante de E.

Théorème I. — *Si, pour toute suite descendante d'ensembles $A_i \in \mathcal{L}'_y$ avec* $\lim A_i = 0$, *on a* $\lim_{i \to \infty} \limsup_{n \to \infty} P^{(n)}(E, A_i) = 0$ *pour presque tout* $E \in \mathcal{L}'_y$, *alors si $\mathcal{E} \subset l(y)$ pour presque tout* $E \in l_1(y)$,

$$(1) \quad \begin{cases} P^{(n)}(E, \mathcal{E}) = 0 & \text{si } n \not\equiv l - l_1 \ [\mathrm{mod}\, d(y)], \\ \quad \to P_{l(y)}(\mathcal{E}) & \text{si } n \equiv l - l_1 \ [\mathrm{mod}\, d(y)]. \end{cases}$$

La fonction $P_{l(y)}(\mathcal{E})$ étant complètement additive,

$$P_{l(y)}[l(y)] = 1, \qquad P_{l(y)}[W - l(y)] = 0, \qquad P_{l(y)}(\mathcal{E}) > 0$$

si $\mathcal{E}$ est abs. ess. $\subset l(y)$. Si $\mathcal{S}(\mathcal{E})$ est une famille dénombrable quelconque de sous-ensembles mesurables $\subset \mathcal{L}'_y$, il existe un ensemble pseudo-final $\mathcal{H} \subset \mathcal{L}'_y$ tel que pour tout $E \in \mathcal{H}$ *et tout $\mathcal{E} \in \mathcal{S}(\mathcal{E})$ on a les équations* (1).

Théorème II. — *Si les conditions formulées dans le théorème I ne sont pas satisfaites, alors il existe une suite descendante d'ensembles $\mathcal{E}_i$ avec* $\lim \mathcal{E}_i = 0$, *telle que* $\lim_{n \to \infty} P^{(n)}(E, \mathcal{L}'_y - \mathcal{E}_i) = 0$ *et* $\lim_{n \to \infty} P^{(n)}(E, \mathcal{E}_i) = 1$ *pour* $E \in \mathcal{L}'_y$ *et quel que grand que soit i.*

GÉOMÉTRIE. — *Sur les espaces non holonomes totalement géodésiques.* Note [1] de M. **Kentaro Yano**, présentée par M. Élie Cartan.

Dans un espace de Riemann V_n à n dimensions dont la métrique est donnée par

$$(1) \qquad ds^2 = G_{\lambda\mu}\, dx^\lambda\, dx^\mu \qquad (\lambda, \mu, \ldots = 1, 2, \ldots, n),$$

on définit un espace non holonome V_n^m par $n - m$ équations de Pfaff linéairement indépendantes et non complètement intégrables

$$(2) \qquad p_\lambda^A\, dx^\lambda = 0 \qquad (A = m+1, m+2, \ldots, n).$$

---

[1] Séance du 28 juin 1937.

Cela posé, on dit qu'une courbe $x^\lambda(s)$ se trouve dans V_n^m, si les équations

$$p_\lambda^\Lambda \frac{dx^\lambda}{ds} = 0 \tag{3}$$

sont satisfaites le long de la courbe. Les géodésiques de V_n ne se trouvent pas en général dans V_n^m.

Dans l'espace non holonome V_n^m, les géodésiques sont définies comme il suit :

Si, le long d'une courbe $x^\lambda(s)$, les équations (3) sont toujours satisfaites et l'intégrale $\int_{s_1}^{s_2} ds$ est stationnaire pour toutes les variations s'annulant aux deux extrémités et satisfaisant aux équations

$$p_\lambda^\Lambda \delta x^\lambda = 0,$$

cette courbe s'appelle géodésique dans l'espace non holonome V_n^m.

Les équations différentielles déterminant ces courbes sont

$$\frac{d^2 x^\lambda}{ds^2} + (\Gamma_{\mu\nu}^\lambda + p_\Lambda^\lambda p_{\mu;\nu}^\Lambda) \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} = 0 \quad (^2), \tag{4}$$

où les $\Gamma_{\mu\nu}^\lambda$ sont les symboles de Christoffel formés avec les $G_{\lambda\mu}$ et où

$$p_\Lambda^\lambda = G^{\lambda\mu} p_\mu^\Lambda,$$
$$p_{\mu;\nu}^\Lambda = \frac{\partial p_\mu^\Lambda}{\partial x^\nu} - p_\lambda^\Lambda \Gamma_{\mu\nu}^\lambda.$$

Comme l'on voit d'après (4), si l'on a

$$p_\Lambda^\lambda p_{\mu;\nu}^\Lambda + p_\Lambda^\lambda p_{\nu;\mu}^\Lambda = 0, \tag{5}$$

les équations (4) se réduisent à

$$\frac{d^2 x^\lambda}{ds^2} + \Gamma_{\mu\nu}^\lambda \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} = 0;$$

en d'autres termes, les géodésiques de V_n et de V_n^m coïncident ; dans ce cas nous disons que notre espace non holonome est totalement géodésique.

Comme les $n - m$ vecteurs p_Λ^λ sont linéairement indépendants, on a, d'après (5),

$$p_{\mu;\nu}^\Lambda + p_{\nu;\mu}^\Lambda = 0, \tag{6}$$

([2]) J. L. SYNGE, *Mathematische Annalen*, 99, 1928, p. 738-751.

ce sont les équations de Killing qui expriment les conditions nécessaires et suffisantes pour que, dans l'espace V_n, les transformations infinitésimales dans les $n-m$ directions p^λ_A

$$x^\lambda \to x^\lambda + p^\lambda_A \delta t$$

ne changent pas la métrique (1). Nous avons ainsi le théorème :

Si V_n admet $n-m$ transformations infinitésimales $x^\lambda \to x^\lambda + p_\lambda \delta t$ dans les $n-m$ directions p^λ_A linéairement indépendantes et normales à la variété V^m_n définie par $p^A_\lambda dx^\lambda = 0$, cette variété V^m_n est totalement géodésique.

Appliquons ce théorème au cas que nous avons traité dans une Note précédente ([3]). Comme nous y avons supposé que V_5 admet une transformation infinitésimale $x^\lambda \to x^\lambda + \varphi^\lambda \delta t (\lambda, \mu, \ldots = 1, 2, 3, 4, 5)$, l'espace non holonome V^4_5 défini par $\varphi_\lambda dx^\lambda = 0$ et identifié avec l'espace-temps. est totalement géodésique. En effet, si l'on forme les symboles de Christoffel $\Gamma^\lambda_{\mu\nu}$ des $G_{\lambda\mu}$ où

$$G_{ij} = g_{ij} + \varphi_i \varphi_j, \qquad G_{i5} = \varphi_i, \qquad G_{55} = 1 \qquad (i, j, \ldots = 1, 2, 3, 4),$$

on a

$$\varphi_{\mu;\nu} = \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu} - \varphi_\lambda \Gamma^\lambda_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu}\right) = \varphi_{\mu\nu};$$

donc les équations (5) sont évidemment satisfaites.

Les trois conditions posées par MM. Einstein et Mayer ([4]) dans leur théorie unitaire des champs sont (avec nos notations)

$$\text{(I)} \qquad G_{\lambda\mu;i} \equiv \frac{\partial G_{\lambda\mu}}{\partial x^i} - G_{\nu\mu}\Pi^\nu_{\lambda i} - G_{\lambda\nu}\Pi^\nu_{\mu i} = 0,$$

$$\text{(II)} \qquad g^\lambda_{i;j} \equiv \frac{\partial g^\lambda_i}{\partial x^j} + g^\mu_i \Pi^\lambda_{\mu j} - g^\lambda_k \left\{ {k \atop ij} \right\} = -\varphi^\lambda \varphi_{ij},$$

$$\text{(III)} \qquad \varphi_{ij} = -\varphi_{ji},$$

où $\left\{ {k \atop ij} \right\}$ sont les symboles de Christoffel formés avec les g_{ij}, et

$$g^\lambda_i \equiv G^{\lambda\mu} g_{\mu i} \equiv G^{\lambda\mu}(G_{\mu i} - \varphi_\mu \varphi_i).$$

Comme (I) exprime que V^4_5 est métrique et (II) et (III) que V^4_5 est totalement géodésique, on prévoit facilement qu'on peut démontrer les trois conditions.

([3]) K. YANO, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 332-334.

([4]) A. EINSTEIN et W. MAYER, *Sitz. preuss. Akad. Wiss.*, 1931, p. 541-557.

En effet, si l'on pose

$$\Pi^{\lambda}_{\mu i} = \Gamma^{\lambda}_{\mu i} - \Gamma^{\lambda}_{\mu s}\varphi_i,$$

on peut démontrer les trois conditions posées par MM. Einstein et Mayer, en ne supposant que les conditions posées par nous-même dans la Note précédente.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la meilleure majorante harmonique d'une fonction sous-harmonique.* Note [1] de M. **Marcel Brelot.**

1. Soit dans l'espace à n dimensions et pour le langage dans le plan, un domaine D, où $u(M)$ est sous-harmonique au sens général de F. Riesz.

Soit D′ un domaine complètement intérieur de frontière F′. Considérons sur F′ une suite de distributions φ_n continues, tendant en décroissant vers u. A φ_n correspond dans D′ une fonction harmonique solution du problème de Dirichlet généralisé (au sens de Wiener), qui tend en décroissant vers une fonction harmonique $\overline{h}$ (indépendante de φ_n).

Dans le cas où D′ *est un domaine de Dirichlet*, F. Riesz appela $\overline{h}$ la meilleure majorante harmonique de u dans D′ (dénomination qu'on étendra au cas général) et T. Radó montra son *identité* avec la plus petite majorante harmonique h^* de u dans D′ (qu'on obtient par passage à la limite sur la meilleure majorante harmonique dans une suite de domaines de Dirichlet emboîtés δ_n intérieurs à D′ et tendant vers D′) [2].

2. Pour un domaine D′ borné quelconque, cette identité est évidente lorsque u est continue au voisinage de F′. En général elle n'a plus lieu. Voici un exemple négatif inspiré de la démonstration de T. Radó. Supposons que D′ admette un seul point frontière *irrégulier* O et considérons la fonction — log 1/OM qui coïncide avec sa plus petite majorante harm. dans D′. Nous allons voir que la meilleure maj. harm. en diffère.

Introduisons la fonction u_n déduite de log OM par trois médiations spatiales successives dans des cercles de rayon $1/n$; u_n est sous-harmonique, douée de dérivées secondes continues et tend en décroissant vers log OM.

---

(1) Séance du 28 juin 1937.

(2) Voir Tibor Radó, *Subharmonic Functions* (*Ergebnisse der Mathematik u. ihrer Grenzgebiete*, 5, Heft 1, Berlin, 1937).

Si G(M, P) est la fonction de Green généralisée dans D′, l'expression

$$u_n(P) + \frac{1}{2\pi}\iint_{D'} G(M, P)\,\Delta u_n(M)\,d\sigma_M$$

est, pour n fixé, harm. et bornée dans D′ et prend sur F′ hors de O la valeur de u_n, donc est la solution du problème de Dirichlet pour D′ avec distribution-frontière égale à u_n. Il suffira donc de constater que l'intégrale précédente $\iint_{D'}$ ne tend pas vers zéro, quand, P étant fixé, $n \to +\infty$.

Or Δu_n est fonction seulement de n et OM et si $\Gamma_{3/n}$ est le cercle de centre O et rayon $3/n$,

$$\frac{1}{2\pi}\iint_{\Gamma_{3/n}} \Delta u_n\,d\sigma = 1.$$

D'autre part, la fonction égale à G(M, P) (P fixé) dans D′, égale en O à la p. g. l. $\lambda > 0$ de G en ce point, égale à 0 ailleurs, est s. h. dans D — P et continue sauf en O. Donc l'ensemble ouvert des points où elle surpasse $\lambda/2$ admet O comme point-frontière irrégulier ([3]) et rencontre toute circonférence assez petite de centre O sur un arc supérieur par exemple à la demi-circonférence. D'où aisément

$$\frac{1}{2\pi}\iint_{\Gamma_{3/n}} \Delta u_n(M)\,G(M, P)\,d\sigma_M > \frac{\lambda}{4}.$$

3. Quand D′ est domaine de Dirichlet, $\bar{h}$ ou $h^\star$ sont aussi (T. Rado) la seule fonction harm. dans D′ telle qu'en la prolongeant par u on obtienne une fonction s. h. dans D. Pour D′ quelconque il convient d'étudier $\bar{h}$ et $h^\star$.

a. La fonction $(h^\star, u)$ égale à $h^\star$ dans D′, à u dans (D — D′) peut être modifiée sur F′ de façon unique de manière à devenir s. h. dans tout D (usage de δ_n, d'une suite croissante de fonctions s. h., et des propriétés des fonctions presque s. h.). On doit pour cela la prendre en chaque point de F′ égale à la p. g. l. de $(h^\star, u)$ (dém. directe de sous harmonicité).

b. La fonction $(\bar{h}, u)$ égale à $\bar{h}$ dans D′, à u dans (D — D′) peut être modifiée sur F′ de manière à devenir s. h. dans D. Il n'y a qu'à la prendre, en tout point Q de F′, égale à la p. g. l. de $(\bar{h}, u)$, *ou encore*, à u si Q est régulier, sinon à la p. g. l. en ce point de $\bar{h}$ sur D′.

([3]) Voir *Bull. des Sc. Math.*, 2e série, 60 (no 6 de l'article), avril 1936, p. 118.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une méthode de sommation, valable presque partout, pour les séries de Fourier de fonctions continues.* Note de M. **Raphaël Salem**, présentée par M. Jacques Hadamard.

I. Soit $f_0, f_1, \ldots, f_n, \ldots$ une suite de fonctions réelles, bornées dans leur ensemble, de la variable x dans $(0, 2\pi)$. Soit

$$|f_p(x)| \leqq M_p \leqq M, \qquad \Delta f_p = f_p - f_{p+1}, \qquad \Delta^2 f_p = \Delta f_p - \Delta f_{p+1}.$$

Considérons la série trigonométrique dont le terme d'ordre p est, quel que soit p, le terme d'ordre p de la série de Fourier de f_p

$$\text{(S)} \qquad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f_0(x)\,dx + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f_p(x)\cos p(x-\alpha)\,dx$$

et soit $S_n(\alpha)$ la somme de cette série arrêtée au terme de rang n. En remarquant que la somme des carrés des coefficients d'ordre p s'exprime par une intégrale double et en appliquant la transformation d'Abel à la somme de ces intégrales doubles, on obtient facilement les limitations suivantes :

$$(1) \qquad \int_0^{2\pi} S_n^2(\alpha)\,d\alpha < C \sum_0^{n-1}{}' M_p \log p \int_0^{2\pi} |\Delta f_p(x)|\,dx + \int_0^{2\pi} f_n^2(x)\,dx,$$

$$(2) \qquad \int_0^{2\pi} S_n^2(\alpha)\,d\alpha < C \sum_0^{n-1}{}' M_p \sqrt{\log p} \int_0^{2\pi} \left|\Delta\left[f_p(x)\sqrt{\log p}\right]\right| dx + \int_0^{2\pi} f_n^2(x)\log n\,dx,$$

C étant une constante absolue [1]. En faisant deux applications successives de la transformation d'Abel, on obtient

$$(3) \qquad \int_0^{2\pi} S_n^2(\alpha)\,d\alpha < 6M \sum_0^{n-2} (p+1) \int_0^{2\pi} |\Delta^2 f_p(x)|\,dx + 6M \int_0^{2\pi} n\,|\Delta f_{n-1}(x)|\,dx + \int_0^{2\pi} f_n^2(x)\,dx.$$

On déduit immédiatement de ces inégalités des conditions dans lesquelles la série (S) est la série de Fourier d'une fonction de carré sommable $S(\alpha)$.

---

[1] L'accent au signe de sommation signifie que dans les deux premiers termes $\log p$ doit être remplacé par une constante numérique telle que 1.

a. Il en est ainsi, en particulier, si la suite des fonctions f_p est infinie, positive, décroissante et convexe, et dans ce cas, on a

$$(4) \qquad \int_0^{2\pi} S^2(\alpha)\,d\alpha \leqq 6M \int_0^{2\pi} f_0(x)\,dx - 5M \lim \int_0^{2\pi} f_n(x)\,dx.$$

b. Si la suite des fonctions f_p est finie on peut appliquer l'inégalité (4), mais pourvu que la suite complétée par deux zéros soit elle-même convexe.

II. Les résultats précédents ont des conséquences intéressantes quand les fonctions f_p sont des fonctions caractéristiques d'ensembles E_p de $(0, 2\pi)$, tels que $E_0 \supset E_1 \supset \ldots \supset E_n \supset \ldots$. En effet, si $F(x)$ est une fonction dont les coefficients de Fourier d'ordre n sont a_n, b_n, et la $n^{\text{ième}}$ somme de Fourier $S_n(x)$, on a, $n(x)$ étant un entier fonction de x variant entre 0 et n

$$\int_0^{2\pi} S_{n(x)}(x)\,dx = \int_0^{2\pi} \left[f_0(x)\frac{a_0}{2} + \sum_{p=1}^{n} f_p(x)\,(a_p \cos px + b_p \sin px) \right] dx.$$

Le théorème bien connu de Kolmogoroff et Seliverstoff peut alors se déduire de l'inégalité (2) ci-dessus. Considérons maintenant un procédé de sommation quelconque de la série de Fourier de $F(x)$

$$\xi_p(x) = \lambda_0^p \frac{a_0}{2} + \lambda_1^p(a_1 \cos x + b_1 \sin x) + \ldots + \lambda_p^p(a_p \cos px + a_p \sin px).$$

La proposition (*b*) ci-dessus permet de montrer que si la suite $\lambda_0^p, \lambda_1^p, \ldots, \lambda_p^p$, 0, 0 est décroissante et convexe quel que soit $p (\lambda_0^p = 1)$, on a, C étant une constante absolue

$$\left| \int_0^{2\pi} \xi_{n(x)}(x)\,dx \right| < C \left(\int_0^{2\pi} F^2(x)\,dx \right)^{\frac{1}{2}}.$$

III. Soit maintenant $f(x)$ une fonction continue dont les coefficients de Fourier d'ordre n sont a_n, b_n. Soient $\psi_0(r), \psi_1(r), \ldots, \psi_n(r), \ldots$ des fonctions positives, formant une suite décroissante et convexe $(\psi_0 = 1)$, tendant vers zéro pour n infini, cela quel que soit r tel que $0 \leqq r < 1$. Nous supposerons que, pour r tendant vers 1, chacune des fonctions $\psi_p(r)$, p étant fixe, tend vers 1. Enfin nous supposerons que pour r quelconque, mais fixe, et *inférieur* à 1, on a $\psi_n(r) = O(1/\log n)$. On sait que dans ces conditions la série $\Sigma(a_n \cos nx + b_n \sin nx)\psi_n(r)$ converge uniformément en x, r étant fixe et *inférieur* à 1. Soit $F(r, x)$ sa somme, continue en x.

On a

$$F(r, x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(\alpha)\left[\frac{1}{2}\psi_0(r) + \psi_1(r)\cos(x-\alpha) + \ldots\right]d\alpha.$$

Supposons maintenant que r soit une fonction de x que nous désignerons par r_x. Nous supposerons $r_x \leq \rho < 1$. On démontre sans difficulté (²) que

$$\int_0^{2\pi} F(r_x, x)\,dx = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(\alpha)\,d\alpha \int_0^{2\pi}\left[\frac{1}{2}\psi_0(r_x) + \psi_1(r_x)\cos(x-\alpha) + \ldots\right]dx.$$

Le résultat (a) ci-dessus permet de montrer que la fonction de α multipliant $f(\alpha)\,d\alpha$ est de carré sommable et que

$$\left|\int_0^{2\pi} F(r_x, x)\,dx\right| < C\left[\int_0^{2\pi} f^2(\alpha)\,d\alpha\right]^{\frac{1}{2}},$$

C étant une constante absolue. De là on déduit que si $r_0 \leq r_x \leq \rho < 1$ l'intégrale $\int_0^{2\pi} |F(r_x, x) - f(x)|\,dx$ est arbitrairement petite pour r_0 suffisamment voisin de 1. Il suffit de partager la série de Fourier de f en deux parties et de traiter séparément les deux intégrales s'y référant. Il résulte enfin de là que, *presque partout*, $F(r, x)$ tend vers $f(x)$ quand r tend vers 1. Ainsi par exemple, *presque partout*,

$$\lim_{s=0}\sum\frac{a_n\cos nx + b_n\sin nx}{n^s} = f(x), \qquad \lim_{s=0}\sum\frac{a_n\cos nx + b_n\sin nx}{1 + s\log n} = f(x).$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un théorème de la théorie des fonctions analytiques de plusieurs variables complexes*. Note (¹) de M. **Natan Aronszajn**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans la théorie des fonctions analytiques d'une variable complexe on connaît le théorème très important de MM. Nevanlinna-Ostrowski (²) qui peut être énoncé sous la forme suivante :

Soient D *un domaine dans le plan de la variable* z, *limité par un nombre*

(²) Les fonctions $\psi(r)$ et r_x sont supposées, bien entendu, mesurables.

(¹) Séance du 14 juin 1937.

(²) Comp. le livre de G. Julia, *Principes géométriques d'analyse*, II, Paris, 1932, p. 42, où toutefois l'énoncé est un peu différent.

fini de courbes de Jordan, et A *un arc contenu dans la fermeture* $\overline{D}$ *de* D. *Il existe une fonction réelle continue* $\alpha(z)$, *définie dans* D, *telle que* $0 < \alpha(z) \leqq 1$ *et que, pour toute fonction* $f(z)$ *holomorphe dans* D *qui est en valeur absolue* $\leqq M$ *dans* D *et* $\leqq m < M$ *sur* A, *on ait*

$$|f(z)| \leqq m^{\alpha(z)} M^{1-\alpha(z)}, \qquad \textit{pour tout } z \textit{ dans } D.$$

Si l'on considère, dans l'espace $2n$-dimensionnel des n variables complexes $Z \equiv (z_1, \ldots, z_n)$, une hypersurface S à $(2n-1)$ dimensions comme analogue à l'arc A, on peut trouver un théorème analogue au précédent pour les fonctions holomorphes de n variables complexes.

Mais, si l'on veut remplacer l'arc A par une hypersurface à un nombre de dimensions inférieur à $2n-1$, ce théorème analogue n'est plus en général vrai. Pourtant on peut le démontrer dans le cas particulier suivant :

Soient D *un domaine dans l'espace* $2n$-*dimensionnel des* n *variables complexes*, S *un domaine dans l'espace* n-*dimensionnel correspondant des* n *variables réelles et contenu dans* D. *Il existe une fonction réelle continue* $\alpha(Z)$, *définie dans* D, *telle que* $0 < \alpha(Z) \leqq 1$ *et que, pour toute fonction* $f(Z)$ *holomorphe dans* D *qui est en valeur absolue* $\leqq M$ *dans* D *et* $\leqq m < M$ *sur* S, *on ait*

$$|f(Z)| \leqq m^{\alpha(Z)} M^{1-\alpha(Z)}, \qquad \textit{pour tout } Z \textit{ dans } D.$$

La démonstration de ce théorème sera publiée prochainement.

2. Le théorème précédent admet des applications dans la théorie des fonctions harmoniques d'ordre infini ([3]).

Rappelons qu'une fonction $u(X)$ des n variables réelles $X \equiv (x_1, \ldots, x_n)$, définie dans un domaine D, y est harmonique d'ordre infini, si

$$(1) \qquad \lim_{p=\infty} \sqrt[p]{\frac{1}{(2p)!} |\Delta^p u(X)|} = 0,$$

uniformément dans un voisinage de tout point de D, $\Delta^p u(X)$ désignant le $p^{\text{ième}}$ laplacien de $u(X)$ ([4]). Il est à noter qu'une condition analogue avec

$$\overline{\lim_{p=\infty}} \sqrt[p]{\frac{1}{(2p)!} |\Delta^p u(X)|} \leqq M(X),$$

([3]) Ces fonctions ont été introduites dans notre Thèse *Sur les décompositions*..., (*Acta Math.*, 65, 1935, p. 1, dans le paragraphe 5 de la IIe partie).

([4]) Dans notre Thèse, nous avons ajouté à (1) des conditions du même genre portant sur les dérivées des $\Delta^p u(X)$. Mais ces conditions se montrent superflues car elles résultent de (1).

où M(X) est uniformément borné autour de chaque point de D, caractérise les fonctions analytiques dans D.

Ainsi, toutes les fonctions harmoniques d'ordre infini sont analytiques, mais l'inverse n'est évidemment pas vrai.

On trouve le théorème suivant :

Le prolongement analytique, même à travers l'espace complexe, d'une fonction harmonique d'ordre infini reste harmonique d'ordre infini.

Ce théorème peut être interprété de la façon suivante : *le prolongement analytique conserve l'équation* (1) qui peut être considérée comme équation aux dérivées partielles d'ordre infini. Il est intéressant que l'équation assez semblable à (1)

$$\lim_{p=\infty} \sqrt[p]{|\Delta^p u(X)|} = 0 \tag{2}$$

qui définit une classe particulière de fonctions harmoniques d'ordre infini et s'impose dans certains problèmes n'admette pas de théorème analogue. En effet, la fonction représentée en coordonnées polaires r, φ par la série

$$\sum_{n=0}^{\infty} r^{2^n(n+2)} \cos(n 2^n \varphi)$$

est analytique et même harmonique d'ordre infini dans le cercle $r < 1$ et ne satisfait à l'équation (2) que dans le cercle $r < 1/2$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Complément à l'étude des mouvements d'un liquide visqueux illimité.* Note de MM. **Jean Leray** et **Louis Robin**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons trouvé de nouveaux cas dans lesquels le mouvement d'un liquide visqueux emplissant l'espace ne peut présenter d'irrégularité [1].

Notations. — t désigne le temps, $t = 0$ l'époque initiale, x un point de coordonnées (x_1, x_2, x_3), $u_i(x, t)$ est la vitesse du liquide, $u_i(x, 0)$ est donné.

1. Lemme sur la répartition de l'énergie cinétique. — Soit une fonction $\lambda(x)$

---

[1] Cette Note fait suite à l'article *Sur le mouvement d'un liquide visqueux emplissant l'espace*, par J. Leray (*Acta Math.*, 63, 1934, p. 193-248).

partout positive et de *gradient borné*. Soit $\Lambda(\lambda)$ l'ensemble des points x où $\lambda(x) > \lambda$. Soit un mouvement $u_i(x, t)$ régulier pour $0 < t \leqq t_1$. Si

$$\lim_{\lambda \to +\infty} \inf . \lambda \iiint_{\Lambda(\lambda)} \sum_{i=1}^{3} u_i(x, 0)^2 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3 = 0, \tag{1}$$

alors il existe une suite λ_n, indépendante de t, convergeant vers $+\infty$, telle que

$$\lambda_n \iiint_{\Lambda(\lambda_n)} \sum_i u_i(x, t)^2 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3 \xrightarrow{\text{unif.}} 0 \qquad (0 \leqq t \leqq t_1). \tag{2}$$

Ce lemme s'obtient en modifiant légèrement le paragraphe 27 du premier article cité.

2. Nouveaux cas de régularité. — Soit un mouvement dont l'état initial vérifie (1); supposons en outre l'une des conditions suivantes réalisée pour $0 < t \leqq t_1$:

a. En tout point x la vitesse est inférieure à $\lambda(x)$;

b. En tout point x le tourbillon est inférieur à $\lambda(x)$.

Alors ce mouvement est régulier pour $0 < t \leqq t_1$.

Démonstration. — Les formules classiques qui donnent la vitesse en fonction du tourbillon [2] montrent que *b*. est un cas particulier de *a*., qui reste donc seul à examiner.

Soit $V(t)$ la plus grande vitesse à l'instant t; soit ν le quotient de la viscosité par la densité; posons

$$\eta(\lambda) = \max_{0 \leqq t \leqq t_1} \iiint_{\Lambda(\lambda)} \sum_i u_i(x, t)^2 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3.$$

Des inégalités dues à M. Oseen [3] permettent de majorer la vitesse, en un point appartenant à $\Lambda(\lambda)$, par une expression du type

$$A \int_0^t \min \left\{ \frac{V^2(t')}{\sqrt{\nu(t-t')}} ; \frac{\eta(\lambda - 1)}{[\nu(t-t')]^2} \right\} dt' + B, \tag{3}$$

où A est une constante numérique, B une constante dépendant de l'état ini-

---

(2) Voir les Leçons sur la *Théorie des tourbillons*, par H. Villat, Chap. II, Paris, 1930.

(3) Cf. Oseen, *Hydrodynamik*, Leipzig, 1927, et l'inégalité (3, 5) du premier article cité.

tial. Hors de $\Lambda(\lambda)$ la vitesse est inférieure à λ. Donc $V(t) < \lambda$ pour $0 \leq t \leq t_1$ si

$$\lambda > A \int_{-\infty}^{t} \min \left\{ \frac{\lambda^2}{\sqrt{\nu(t-t')}} ; \frac{\eta(\lambda-1)}{[\nu(t-t')]^2} \right\} dt' + B,$$

c'est-à-dire si

$$\lambda > 3 A \nu^{-1} \lambda^{\frac{4}{3}} [\eta(\lambda-1)]^{\frac{1}{3}} + B. \tag{4}$$

D'après le paragraphe 1, lim inf. $\lambda\eta(\lambda) = 0$ pour $\lambda \to \infty$; l'inégalité (4) est donc satisfaite par une valeur de λ suffisamment grande.

L'existence de cette valeur, qui majore $V(t)$ pour $0 \leq t \leq t_1$, assure la régularité du mouvement [4] jusqu'à l'époque t_1.

3. Régularité des mouvements ayant une symétrie de révolution et des vitesses situées dans les plans méridiens [5]. — Soit un état initial de vitesses ayant le *caractère* suivant : il possède une symétrie de révolution et toutes les vitesses rencontrent l'axe de révolution. La vitesse est supposée de carré sommable, de divergence nulle. Nous savons qu'à cet état initial correspond au moins un mouvement ayant le même caractère.

Théorème. — Ce mouvement ne devient jamais irrégulier quand la condition (1) est vérifiée, λ y représentant la distance à l'axe de révolution.

Démonstration. — Un théorème de MM. J. Pérès et J. Avanessoff [6] affirme que la condition *b* du paragraphe 2 est réalisée.

Complément. — Supposons, en outre, qu'à l'époque initiale le quotient du tourbillon par la distance à l'axe est bornée. Faisons tendre vers 0 le coefficient de viscosité. Le mouvement étudié tend vers une limite. Ce mouvement limite, défini pour toutes les valeurs positives de t, obéit aux lois des liquides parfaits [7].

---

[4] Voir à la page 224 du premier article cité : premier caractère des irrégularités.

[5] Ces mouvements sont très analogues aux mouvements plans. Les propositions énoncées au cours de ce paragraphe s'appliquent aussi aux mouvements plans; J. Leray, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1892; J. Leray, Thèse, *Journal de Math.*, 9e série, **12**, 1933, p. 64-82; W. Wolibner, *Math. Zeitschrift*, **37**, 1933, p. 698-726.

[6] *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 538.

[7] M. Wolibner a étudié directement ces mouvements des liquides parfaits.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Les équations de Navier et la fonction de dissipation, en régime hydraulique. Les phénomènes thermiques provoqués dans le fluide par un mouvement rapide.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

Nous adopterons la définition classique de la fonction de dissipation.

En régime hydraulique, si l'on donne aux vitesses les valeurs que révèle l'observation macroscopique, les *équations de Navier* ne sont plus vérifiées, et, par suite, le calcul de la fonction de dissipation tombe.

On peut essayer de sauver ces équations, en y introduisant un *terme supplémentaire*, sous la forme d'une *nouvelle* force. Prenons, pour simplifier, le cas d'un écoulement à une dimension : un fluide, incompressible, compris entre deux plateaux horizontaux illimités, est entraîné par la translation d'un de ces plateaux à la vitesse U. Il n'y a pas de gradient de pression, et, d'autre part, la pesanteur ne joue aucun rôle : la force appliquée à l'élément de volume est donc nulle, et, d'après les équations de Navier, le gradient de vitesse est constant. Or, quand on n'est plus en régime de Poiseuille, la distribution des vitesses est différente. Nous poserons donc que, du fait de la *turbulence*, apparaissent dans le fluide des forces, positives dans une certaine région, négatives dans une autre pour satisfaire aux lois de la mécanique. On pourrait, par exemple, voir dans ces forces l'effet de la translation d'ensemble sur les tourbillons présents, mais, en fait, nous nous garderons bien d'entrer dans le détail de leur mécanisme.

Dans ces conditions, en désignant par x la coordonnée parallèle à la vitesse u du fluide, par y la coordonnée verticale, le travail des forces superficielles est, par unité de temps : $\mu(uu'_y)'_y dx dy dz$. Il y aurait à *retrancher* le travail de la force appliquée à l'élément de volume, soit $\mu u u''_{y^2} dx dy dz$, mais *nous n'en ferons rien :* il s'agit, en effet, de la force spéciale dont nous venons de parler; nous considérerons que, de par la nature de cette force, et le mécanisme de sa production, son travail ne sert pas à accélérer l'élément de volume, mais se *dissipe* immédiatement en chaleur. De sorte que la fonction de dissipation n'est pas $\mu(uu'_y)'_y - \mu u u''_{y^2}$, mais bien $\mu(uu'_y)'_y$. Le fluide va s'échauffer; la diffusion de cette chaleur obéira à l'équation de la chaleur, et, par suite, la température du fluide, en régime permanent, sera donnée par

$$-k T''_{y^2} = \mu(uu'_y)'_y.$$

D'où il suit, par une intégration immédiate, que la température du plan léché, thermiquement isolé, dépassera celle du plan entraîneur, supposé non isolé pour qu'une température de régime puisse s'établir, de $\mu U^2 : 2k$, quantité *indépendante de la loi de distribution des vitesses.*

Une remarque s'impose ici : si *le plan entraîneur* était thermiquement isolé, *et non le plan entraîné*, la différence de température entre les deux plans, tout en restant calculable à partir des données mécaniques du problème, indépendamment de la loi de distribution des vitesses, *n'aurait plus la même valeur.* (Il faudrait, pour retrouver la valeur ci-dessus, qu'il n'y eût pas de turbulence). Cette dissymétrie paradoxale, *contraire à la relativité* des vitesses, semble signifier que la turbulence n'apparaîtrait pas, si l'expérience pouvait être conforme rigoureusement aux conditions énoncées (entraînement à vitesse uniforme; le caractère illimité des plans est secondaire). En réalité, l'expérience ne consiste pas à établir entre les plateaux une différence de vitesse : le plateau immobile, et le plateau à la vitesse U, ont des *rôles physiques dissymétriques.* Le plateau dit immobile est soustrait à toute accélération; la vitesse de l'autre éprouve les petites accélérations que l'imperfection de nos mécanismes rend inévitables, et qui sont, sans doute, à l'origine de la turbulence.

Ces considérations se généralisent facilement à tous les mouvements fluides. Seulement, on ne pourra plus exprimer la fonction de dissipation au moyen des seules vitesses.

(X_e, Y_e, Z_e) étant la résultante des forces extérieures, $V(u, v, w)$ étant la vitesse en un point, Δ représentant le laplacien, et $\Sigma\, D:D$, la somme des trois déterminants fonctionnels obtenus par permutation tournante, la fonction de dissipation s'écrit, à des termes près dus à la compressibilité

$$(1) \qquad \Phi = \mu\Delta(V^2:2) - 2\mu\Sigma\, D(u, v) : D(x, y) - uX_e - vY_e - wZ_e.$$

L'échauffement T provoqué dans le fluide se diffuse suivant

$$(2) \qquad \Phi = -k\Delta T + c\rho(uT'_x + vT'_y + wT'_z),$$

en supposant négligeables les effets de la compressibilité; sinon, il suffit pratiquement de retrancher de Φ le terme $p\theta$, ce qui donnerait l'équation (2'). p est la pression, θ la dilatation, k la conductibilité, μ la viscosité, $c\rho$ la chaleur spécifique volumique du fluide.

Soit un écoulement général à une dimension, de vitesse V_0, troublée par la présence d'un obstacle peu épais; supposons le fluide incompressible, et le travail des forces extérieures, petit. Au voisinage de l'obstacle, où les effets thermiques sont les plus importants, l'équation (2) s'écrit

$$\mu\Delta(V^2:2) \sim -k\Delta T,$$

et il en résulte qu'en première approximation (approximation qu'on pourrait pousser), l'échauffement de l'obstacle, thermiquement isolé, est encore $\mu V_0^2 : 2k$, *quelle que soit la loi de distribution des vitesses*. Ce calcul simplifié s'applique, en particulier, aux expériences de M. Brun sur l'échauffement d'un disque en rotation rapide dans l'eau, qui l'ont *vérifié* d'une façon remarquable, tandis que la théorie de Pohlhausen donne un nombre beaucoup trop petit.

L'équation (2)′ permet d'étudier l'effet, assez compliqué, de la *compressibilité*. *Il n'est pas possible* d'en tenir compte, comme le font tous les théoriciens, en intégrant l'équation (2) (où l'on donne à Φ l'expression classique supposée correcte) sous l'hypothèse que, hors de la couche-limite, règne dans le fluide une distribution de température déduite de la distribution des vitesses par le principe de l'arrêt adiabatique.

HYDRAULIQUE. — *Sur les battements qui accompagnent la formation des tourbillons alternés de Bénard Karmann.* Note [1] de MM. **Max Teissié Solier, Luis Castagnetto** et **Marcel Sabathé**, transmise par M. Charles Camichel.

L'un de nous a déjà signalé l'existence de battements, lorsque des tourbillons alternés prennent naissance dans le sillage d'un obstacle [2]. Nous nous proposons d'indiquer quelques résultats intéressant les phénomènes qui accompagnent ces battements.

I. En plaçant un cylindre droit à base circulaire de 6^{mm} de diamètre et 300^{mm} de longueur dans un champ uniforme de vecteurs vitesses obtenu dans un ajutage à section circulaire de 300^{mm} de diamètre, et en déterminant, au-dessus du critérium, la valeur de la période de formation des tourbillons alternés dans une série de plans perpendiculaires à l'axe de l'obstacle, nous avons constaté, en régime permanent, l'existence de deux valeurs distinctes de cette période.

L'une, T, qui peut être observée dans la partie centrale de part et d'autre du plan médian sur une longueur qui, suivant la vitesse, varie de 60 à 80^{mm}.

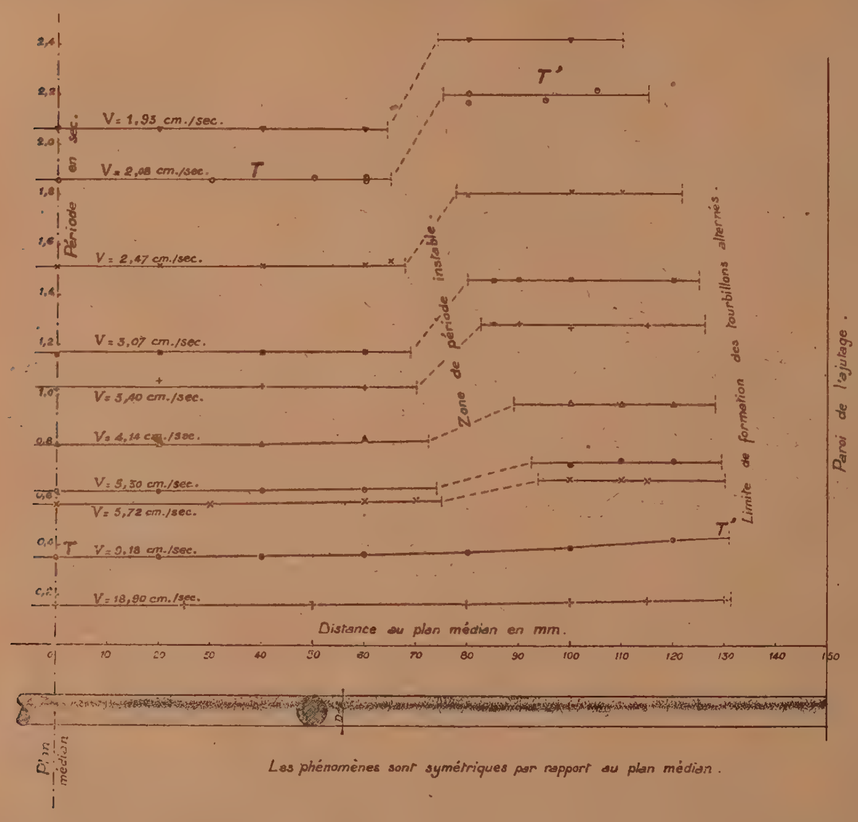
L'autre période T′, supérieure à T, qui apparaît au contraire dans les portions de l'obstacle placées à proximité des parois.

---

(1) Séance du 28 juin 1937.

(2) *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1509.

L'existence de ces deux périodes T et T′ est accompagnée de battements de période Θ qui prennent naissance dans la portion intermédiaire qui sépare les deux zones de périodes T et T′. Cette période Θ satisfait à la formule générale des battements, résultat qui permet d'indiquer que ces derniers sont dus à l'interférence des tourbillons de période T et T′.



Répartition des tourbillons alternés le long d'un cylindre droit à base circulaire de 6mm de diamètre.

Les phénomènes précédents sont très nets pour des périodes T variant de 3,5 à 2 secondes.

II. Dans les mêmes conditions d'observation, mais pour des périodes T plus faibles, variant de 2 secondes à 0,9 seconde environ, les deux périodes T et T′ existent toujours. Par ailleurs, les battements cessent d'être localisés dans la portion séparant les deux zones de période T′ et T

et apparaissent progressivement dans tous les plans de cette dernière, gagnant peu à peu le plan médian au fur et à mesure que l'on augmente la vitesse.

Cette propagation des battements dans tous les plans semble être provoquée par une circulation qui s'établit immédiatement à l'aval de l'obstacle, le long de ce dernier, de la paroi vers le centre. En observant cette circulation, on constate en effet qu'elle n'est pas uniforme mais périodique, la période observée étant justement de valeur T'. De plus, cette circulation, localisée d'abord aux extrémités de l'obstacle atteint progressivement le plan médian au fur et à mesure que l'on augmente la vitesse.

III. Enfin, pour des périodes dans le plan médian inférieures à 0,5 seconde, on constate le long de l'obstacle une augmentation progressive et régulière de la période depuis le plan médian jusqu'à la paroi. La période des battements perd alors sa régularité et présente successivement, pour une même vitesse, des valeurs différentes dans un même plan.

THÉORIE DE LA RELATIVITÉ. — *Extension du théorème de Gauss-Whittaker.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Elie Cartan.

On sait que le théorème de Gauss, relatif au flux d'un champ newtonien à travers une surface fermée, a été étendu par M. E. T. Whittaker (1) au cas d'un ds^2 statique de Levi-Civita. Ce théorème présente en relativité plus d'intérêt encore qu'en physique classique. Car un fait important, qui apparaît dans la résolution du problème intérieur de Schwarzschild, s'y rattache étroitement : supposons qu'étant donné un champ extérieur, on cherche à meubler une partie du continium à quatre dimensions par une matière qui explique ce champ; les régions que l'on veut meubler en masse doivent contenir des singularités du ds^2 extérieur.

M. Whittaker montre que le flux à travers une surface fermée de la force relative à un observateur au repos est égal, à un facteur constant près, à (2)

$$\iiint R_4^4 \sqrt{-g}\, dx^1\, dx^2\, dx^3,$$

(1) *Proc. Roy. Soc. of London*, série A, 149, 1935, p. 384.

(2) Notations de G. Darmois, *Mémorial des Sciences Mathématiques*, 25.

l'intégrale étant étendue au volume à trois dimensions limité par la surface.

Ce théorème, qui est l'équivalent du théorème de Gauss, est susceptible de généralisations à des champs statiques du type le plus général et même à des champs non statiques. En particulier, l'intégrale

$$\iiiint R_4^4 \sqrt{-g}\, dx^1 dx^2 dx^3 dx^4,$$

étendue à un volume de l'espace-temps, peut, sous certaines conditions, être transformée en une intégrale étendue à l'hypersurface à trois dimensions qui limite ce volume.

Dans l'expression de

$$R_4^4 = g^{\alpha 4} R_{\alpha 4} = g^{\alpha 4}[\partial_\lambda \Gamma^\lambda_{\alpha 4} - \partial_\alpha \Gamma^\lambda_{\lambda 4} + \Gamma^\lambda_{\lambda\mu} \Gamma^\mu_{\alpha 4} - \Gamma^\mu_{\lambda 4} \Gamma^\lambda_{\mu\alpha}],$$

où $\partial_\alpha = \partial/\partial x^\alpha$, nous faisons apparaître la divergence de

$$f^\lambda = g^{\alpha 4} \Gamma^\lambda_{\alpha 4} - g^{\lambda 4} \Gamma^\alpha_{\alpha 4}.$$

Comme

$$R_4^4 = \partial_\lambda (g^{\alpha 4} \Gamma^\lambda_{\alpha 4} - g^{\lambda 4} \Gamma^\alpha_{\alpha 4}) + \Gamma^\lambda_{\lambda\mu} (g^{\alpha 4} \Gamma^\mu_{\alpha 4} - g^{\mu 4} \Gamma^\alpha_{\alpha 4}) + \Gamma^4_{\lambda\mu} \Gamma_{\alpha 4}\, g^{\alpha\mu} - \Gamma^4_{\lambda\mu} \Gamma^\alpha_{\alpha 4}\, g^{\lambda\mu},$$

nous sommes conduits à la formule suivante :

$$R_4^4 = \operatorname{div}(f^\lambda) - \frac{1}{2} \Gamma^4_{\lambda\mu} \partial_4 g^4_{\lambda\mu} - \Gamma^4_{\lambda\mu} \Gamma^\alpha_{\alpha 4}\, g^{\lambda\mu}.$$

Sous certaines conditions les deux derniers termes disparaissent. Il en est ainsi dans deux cas particulièrement simples :

1° Le ds^2 est du type statique général

$$\partial_4 g^{\lambda\mu} = 0, \qquad \Gamma^\alpha_{\alpha 4} = \partial_4 \log\sqrt{-g} = 0.$$

2° Les hypothèses suivantes sont remplies :

a. Le ds^2 est conforme à un ds^2 statique général, c'est-à-dire de la forme

$$ds^2 = U(x^1, x^2, x^3, x^4)\gamma_{\lambda\mu}\, dx^\lambda\, dx^\mu,$$

les $\gamma_{\lambda\mu}$ ne dépendant que de x^1, x^2, x^3 ; il en résulte

$$\partial_4 g^{\lambda\mu} = -\frac{1}{2} \Gamma^\alpha_{\alpha 4}\, g^{\lambda\mu}.$$

La coordonnée x^4 a été rendue isotherme, par un changement des

coordonnées convenable, si bien que

$$\Gamma^4_{\lambda\mu} g^{\lambda\mu} = 0.$$

Pour de tels ds^2, on a donc la formule

$$(\mathrm{A}) \qquad \iiint \left[\Sigma f^1 \frac{D(x^2, x^3, x^4)}{D(u, v, w)} \right] \sqrt{-g}\, du\, dv\, dw = \iiiint R^4_4 \sqrt{-g}\, dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4,$$

l'intégrale du premier membre étant étendue à une hypersurface à trois dimensions, l'intégrale du second membre au volume limité par cette hypersurface et u, v, w étant trois paramètres fixant la position d'un point sur l'hypersurface.

Dans le cas d'un champ statique, il est commode d'interpréter les quantités f^λ relativement à un observateur dont la vitesse généralisée u^λ est définie par les relations

$$u^\lambda u^4 = g^{\lambda 4} \qquad (\lambda = 1, 2, 3, 4),$$

de façon que

$$u_\lambda = 0 \quad (\lambda = 1, 2, 3), \qquad u^4 u_4 = 1.$$

Cet observateur se déplace donc, dans l'espace-temps, selon la direction conjuguée de l'hyperplan $dx^4 = 0$, c'est-à-dire perpendiculairement à l'espace. Pour cet observateur les quantités f^λ prennent la forme

$$f^\lambda = u^4 \nabla_4 u^\lambda \qquad (\lambda = 1, 2, 3, 4),$$

∇ étant le symbole de dérivation covariante. Il est d'ailleurs clair que

$$f^4 = 0.$$

Les quantités f^λ se réduisent (à un facteur constant près) aux composantes de la force relative à l'observateur dans le cas d'un champ statique de Levi-Civita.

Dans le cas statique, notons enfin qu'on obtient des formules analogues à la formule (A) en effectuant le changement de coordonnées qui consiste à ajouter au temps cosmique une fonction des trois coordonnées d'espace.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie quantique du diamagnétisme des combinaisons aromatiques.* Note [1] de M. **Fritz London**, présentée par M. Louis de Broglie.

La grande anisotropie diamagnétique des combinaisons aromatiques a été décrite déjà par plusieurs auteurs au moyen de l'hypothèse de courants diamagnétiques n'étant pas restreints, comme d'ordinaire, aux atomes individuels, mais coulant de l'un à l'autre autour des anneaux aromatiques. Nous allons donner une base quantique à cette hypothèse. Peut-être le mécanisme discuté ici aura-t-il une importance plus générale, la supraconductibilité exigeant, elle aussi, un mécanisme de courants diamagnétiques qui ne soient pas renfermés dans les atomes individuels.

Nous utiliserons la méthode d'approximation qui est appliquée dans la théorie des métaux de Bloch et qui correspond à la méthode des *orbites moléculaires* dans la théorie de la liaison chimique.

Soient $u_1, u_2, \ldots, u_k, \ldots, u_N$ les fonctions d'onde réelles de N atomes (de même espèce) isolés dont les noyaux se trouvent aux endroits $r_1, \ldots, r_k, \ldots, r_N$. Nous supposerons N pair. Sous l'influence des actions mutuelles et d'un champ magnétique l'équation d'onde s'écrit

$$(1) \qquad [\mathcal{H}\psi] = \left[\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(i\vec{\nabla} - \vec{\alpha}\right)^2 + V\right]\psi = E\psi,$$

où $\vec{\alpha}$ représente le potentiel vecteur $\vec{A}$ multiplié par $2\pi e/hc$, V l'énergie potentielle d'un électron dans le champ des ions, $V = \sum V_k$, où V_k est la contribution de l'ion k. Écrivons les solutions de (1) sous la forme

$$(2) \qquad \psi = \sum c_k e^{i(\alpha_k r)} u_k + \psi_1,$$

où $\vec{\alpha_k}$ est la valeur de $\vec{\alpha}$ au point r_k. Nous portons (2) dans (1) et obtenons

$$[\mathcal{H}\psi_1] + \sum_k c_k e^{i(\alpha_k r)} \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2 m} [-\Delta u_k + 2i(\alpha - \alpha_k, \operatorname{grad} u_k) + (\alpha - \alpha_k)^2] u_k + V u_k \right\} = E\psi.$$

Or, l'équation

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}[-\Delta u_k + 2i(\alpha - \alpha_k, \operatorname{grad} u_k) + (\alpha - \alpha_k)^2] + (V_k - E_0) u_k = 0$$

---

[1] Séance du 28 juin 1937.

est l'équation d'onde d'un atome isolé dans un champ magnétique dont le potentiel vecteur est normalisé de manière à exprimer que le terme linéaire en $\alpha - \alpha_k$ ne donne, en moyenne, aucune contribution à la perturbation de premier ordre. L'énergie E_0 peut donc s'écrire

$$(3) \qquad E_0 = \varepsilon - \frac{1}{2}\chi_0 H^2,$$

où χ_0 est la susceptibilité atomique et H le champ magnétique. Pour la perturbation de l'énergie, $E_1 = E - E_0$, par suite de l'interaction des atomes, on obtient, d'après la méthode habituelle, l'équation séculaire

$$(4) \qquad |V_{kl} - E_1\delta_{kl}| = 0, \qquad V_{kl} = \int u_k u_l e^{i(\alpha_k - \alpha_l, r)}\Big(\sum_{m\neq k} V_m\Big)d\tau,$$

où nous considérons les u_k comme approximativement orthogonales.

Supposons maintenant que les N atomes soient rangés aux sommets d'un polygone régulier. Comme dans la théorie de Bloch, nous ne considérons que les termes d'échange en $u_k u_{k\pm1}$, qui proviennent de la superposition des fonctions d'onde d'atomes *voisins*. Il ne reste donc que des termes $V_{k,k}$ et $V_{k,k\pm1}$ qui sont, à cause de la symétrie proposée, indépendants de k ($k = p \pm N$ est équivalent à $k = p$). Soit a la distance de deux atomes voisins. Supposons le champ magnétique uniforme et perpendiculaire au plan du polygone. En coordonnées cylindriques r, φ, z on obtient

$$(5) \qquad (\vec{\alpha}_k - \vec{\alpha}_{k+1}, \vec{r}) = H\frac{\pi e}{hc}ar\cos\Big(\frac{\varphi_k + \varphi_{k+1}}{2} - \varphi\Big).$$

Dans l'expression (4) de $V_{k,k\pm1}$ on peut faire sortir l'exponentielle de l'intégrale en remplaçant r par une moyenne convenable R qui est à peu près égale au rayon du polygone; car $\cos[(\varphi_k + \varphi_{k+1})/2 - \varphi]$ s'éloigne très peu de la valeur 1 dans le domaine d'intégration. On obtient ainsi de (4)

$$(6) \qquad V_{k,k+1} = V^{\star}_{k,k-1} = v e^{\frac{\pi i e a}{hc}HR}, \qquad \text{où} \quad v = v^{\star} = \int u_k u_{k+1}\Big(\sum_{m\neq k} V_m\Big)d\tau.$$

De (4) résultent alors les solutions

$$(7) \qquad E_1^{\rho} = V_{k,k} - 2v\cos\Big(\frac{2\pi}{N}\rho + \frac{\pi e a}{hc}HR\Big) \qquad \Big[\rho = 0, \pm 1, \ldots, \pm\Big(\frac{N}{2} - 1\Big); +\frac{N}{2}\Big],$$

Pour $H = 0$ les états sont doublement dégénérés, sauf ceux pour $\rho = 0$ et $\rho = N/2$. Dans un champ magnétique, les états dégénérés se séparent proportionnellement au champ. La somme de leur énergie change avec le

carré de H et représente un *diamagnétisme* pour les états $E_1^\rho < V_{kk}$, un *paramagnétisme* pour $E_1^\rho > V_{kk}$. On obtient pour la susceptibilité χ^ρ de l'état ρ :

$$(8) \quad \chi^\rho = -\left(\frac{\partial^2 E^\rho}{\partial H^2}\right)_{H=0} = -2\nu\left(\frac{\pi e a R}{hc}\right)^2 \cos\left(\frac{2\pi\rho}{N}\right) \begin{cases} < 0 & \text{pour } E_1^\rho < V_{kk}, \\ > 0 & \text{pour } E_1^\rho > V_{kk}. \end{cases}$$

Elle est donc proportionnelle à la *surface* ($\sim R^2$) bordée par la chaîne cyclique, c'est-à-dire à N^2 et non à N. Cela indique que *les courants diamagnétiques circulent autour du polygone et non autour des différents atomes.*

Or, les combinaisons aromatiques sont caractérisées par ce qu'elles contiennent 3 électrons par liaison aromatique. Bornons-nous au cas du benzène C^6H^6 avec 18 électrons extérieurs disponibles. A chaque état du groupement CH isolé correspond après couplage une série de 6 états donnée par (7). A cause du spin 12 des 18 électrons se placent dans la série la plus basse. Or, la somme des susceptibilités (8) de ces 12 électrons s'annule. Restent 6 électrons à distribuer dans la série supérieure. Ils en occupent les états les plus bas, qui sont diamagnétiques. On obtient

$$\chi = -\sum_{\rho=0,\pm 1} 2|\nu|\left(\frac{\pi e a R}{hc}\right)^2 \cos\left(\frac{2\pi\rho}{6}\right) = -4|\nu|\left(\frac{\pi e a R}{hc}\right)^2.$$

Le cyclohexane C^6H^{12}, au contraire, n'a que 12 électrons à distribuer, qui remplissent justement une série de 6 états et ne donnent donc, dans un champ magnétique, naissance à aucun courant annulaire résultant.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le modèle électronique de la Mécanique ondulatoire de Dirac.* Note de MM. **Th. De Donder** et **J. Géhéniau**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Le modèle électronique.* — Nous avons admis [1] que la dynamique relativiste d'une particule de masse m_0 et de charge e placée dans un champ gravifique $g_{\alpha\beta}(x^1, \ldots, x^4)$, électromagnétique $\Phi_\alpha(x^1, \ldots, x^4)$ et ondulatoire $A'_\alpha(x^1, \ldots, x^4)$, $A''_\alpha(x^1, \ldots, x^4)$, $B'_\alpha(x^1, \ldots, x^4)$, $B''_\alpha(x^1, \ldots, x^4)$, est donnée par le principe variationnel

$$(1) \qquad \delta\int L\, ds = 0,$$

[1] *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 1238; nous renverrons ici à cette Note en affectant d'un astérisque les numéros des formules.

où L est définie par ($2^\star$). L'équation de Jacobi relative aux équations différentielles des extrémales de (1) est ($8^\star$)

$$(2)\quad g^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial S}{\partial x^\alpha}-\frac{e}{c}\Phi_\alpha-F_\alpha\right)\left(\frac{\partial S}{\partial x^\beta}-\frac{e}{c}\Phi_\beta-F_\beta\right)-m_0^2c^2-N=0\qquad(\alpha,\beta=1,\ldots,4).$$

Les fonctions F_α et N sont définies par ($3^\star$) et ($4^\star$); alors, comme nous l'avons montré dans la Note citée, cette équation de Jacobi (2) correspond aux équations de la Mécanique ondulatoire de Dirac généralisée.

L'objet de la présente Note est de démontrer que (2) est l'équation de Jacobi relative aux équations différentielles des extrémales du principe variationnel

$$(3)\qquad \delta\int L^\star\,ds=0,$$

où nous posons

$$L^\star\equiv\mu W+\left(\frac{e}{c}\Phi_\alpha+F_\alpha\right)u_\alpha$$

avec

$$W\equiv\sqrt{g_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta}=1,\qquad u^\alpha=\frac{dx^\alpha}{ds},\qquad \mu=\sqrt{m_0^2c^2+N}.$$

Dans notre première Note, pour déduire (2) de (1), nous devions faire des hypothèses sur les potentiels A_α, B_α. En partant de (3), au contraire, ces hypothèses deviennent inutiles. Pour passer de (3) à (2), on suivra la méthode habituelle (Lagrange-Hamilton-Jacobi) de transformation des équations des extrémales de (3). On remarquera que $L^\star$ est homogène et du premier degré en u^α. Introduisons les variables p_α, conjuguées aux x^α,

$$(5)\qquad p_\alpha\equiv\frac{\partial L^\star}{\partial u^\alpha}=\frac{\mu g_{\alpha\beta}u^\beta}{W}+\left(\frac{e}{c}\Phi_\alpha+F_\alpha\right).$$

On obtiendra la relation qui existe entre les p_α en remplaçant, dans $W^2-1=0$, les u^α par leurs valeurs tirées de (5); il vient ainsi

$$(6)\qquad H(x,p)\equiv g^{\alpha\beta}\left(p_\alpha-\frac{e}{c}\Phi_\alpha-F_\alpha\right)\left(p_\beta-\frac{e}{c}\Phi_\beta-F_\beta\right)-\mu^2=0.$$

Cette relation (6) devient (2) lorsqu'on substitue, aux p_α, dans (6), les dérivées $\partial S/\partial x^\alpha$.

2. *Champs gravifique et électromagnétique nuls*. — L'équation (3), avec (4), montre que, même dans un champ de Minkowski et dans un champ électromagnétique nul, la trajectoire d'un électron dans l'espace n'est plus nécessairement une ligne droite. On trouve facilement, dans un

système de coordonnées où

$$ds^2 = -(dx^1)^2 - (dx^2)^2 - (dx^3)^2 + c^2(dt)^2,$$

pour les équations différentielles des extrémales de (3),

$$\frac{d\mu u_\alpha}{ds} = \frac{\partial \mu}{\partial x^\alpha} + \left(\frac{\partial F_\beta}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial F_\alpha}{\partial x^\beta}\right) u^\beta. \tag{7}$$

Notons que, si les A_α, B_α sont réels, les F_α seront nuls. D'autre part, ces F_α ne dérivent pas, dans la présente théorie, d'un potentiel.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'observation de la décharge de Geissler stratifiée dans différents gaz à la pression atmosphérique.* Note de M. **Jean Jaffray**, présentée par M. Aimé Cotton.

J'ai indiqué [1] que la décharge à l'air libre d'une magnéto à haute tension, reliée à un éclateur à pointes par une résistance de plusieurs milliers d'ohms, ressemble, quand la coupure de l'éclateur est suffisamment petite, à celle des tubes à vide peu poussé. Elle comporte quatre parties bien distinctes : un point anodique brillant, une colonne positive, un espace sombre, une gaine cathodique. Je me suis demandé s'il était possible, avec le montage précédent, d'observer à la pression atmosphérique tous les détails des décharges dans les tubes à vide, en particulier les stratifications dans la colonne positive.

Je n'ai pas observé ces strates dans la décharge à l'air libre entre les pointes d'un petit éclateur, même en faisant varier dans de grandes limites la résistance en série et la longueur de la coupure.

Par contre j'ai pu observer et photographier les stratifications en faisant passer la décharge dans des tubes en verre renfermant différents gaz à des pressions très voisines de 760^{mm} de mercure ; les électrodes sont des tiges de nickel de 1^{mm} de diamètre, taillées en pointes.

Si le tube à décharge est bien propre et rempli d'air, on ne voit pas de stratifications dans la colonne positive, mais elles apparaissent si le tube renferme des traces de vapeurs d'essence de térébenthine. Je les ai encore observées dans l'oxyde de carbone préparé par action de l'acide sulfurique sur l'acide formique, dans le méthane impur produit par action d'eau aci-

---

(1) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 2244; **203**, 1936, p. 1347.

dulée sur le carbure d'aluminium du commerce, dans le gaz d'éclairage. Dans ces deux derniers gaz, la décharge stratifiée est précédée ou accompagnée de phénomènes remarquables, très réguliers, dus sans doute à des réactions chimiques et qui seront décrits ailleurs. Dans tous les cas, les conditions d'observations sont : une coupure inférieure à 3^{mm}, une résistance comprise entre quelques milliers et quelques centaines de milliers d'ohms.

Si l'on observe la décharge quand la pression diminue, on voit la colonne positive se raccourcir, l'espace sombre augmenter de longueur, la gaine s'étendre de plus en plus loin sur l'électrode négative. Il y a parfaite continuité depuis les aspects observés sous la pression ordinaire jusqu'à ceux qu'on voit sous une pression de quelques centimètres de mercure.

La photographie sur plaque mobile, en même temps qu'elle prouvait la réalité du phénomène, m'a montré que la décharge commence par une étincelle disruptive faible, difficile à observer visuellement et qu'elle se continue immédiatement par la décharge Geissler stratifiée.

Pour fixer les ordres de grandeur, voici les résultats d'une mesure : tube avec air et traces d'essence de térébenthine; pression 767^{mm} de mercure; coupure $0^{mm},73$. Longueur de l'espace sombre $0^{mm},06$; quatre stratifications visibles, sensiblement équidistantes de $0^{mm},07$.

Des phénomènes analogues à ceux qui viennent d'être décrits ont été rencontrés par Toepler ([2]) dans la décharge d'un condensateur à travers la flamme d'une bougie et, plus récemment par L. Grillet ([3]) dans la décharge d'un transformateur dans la flamme d'un bunsen.

RADIATIONS. — *Action d'un champ électrique sur un isolant électrisé placé dans l'air; ionisation de ce dernier.* Note de M. **Frantz Perrier**, présentée par M. Aimé Cotton.

Un diélectrique serré entre deux plateaux métalliques présente, lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel qu'on modifie, supprime ou inverse, des phénomènes électriques complexes qui s'expliquent très bien à l'aide des deux hypothèses suivantes : le diélectrique est conducteur et sa polarisation à hystérésis est régie par le principe de superposition.

([2]) D'après J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases*, 2e éd., p. 570.

([3]) *Bull. Soc. Scient. de Bretagne*, 13, 1935, p. 243.

M. Reboul [1] a montré que ces hypothèses étaient insuffisantes pour expliquer le comportement d'un diélectrique *électrisé* placé entre deux plateaux métalliques dont l'un était au contact du diélectrique tandis que l'autre ne le touchait pas. Les expériences de M. Reboul consistaient à étudier l'action sur l'électromètre de l'isolant, puis au bout de quelques minutes à imposer un champ électrique. L'action sur l'électromètre varie brusquement et l'expérience montre très nettement que la nouvelle courbe ne se raccorde pas *à la limite* à la courbe de décharge en l'absence de champ. La présente Note est le résumé d'expériences entreprises pour reprendre et approfondir l'étude précédente dont les résultats ont été contestés par M. Eichenberger [2].

I. La première condition imposée consiste à obtenir une action régulière du diélectrique : j'y suis parvenu avec des lames d'ambre en maintenant leur surface soigneusement propre et sèche par lavages à l'alcool absolu. Dans ces conditions un frottement léger suffit à électriser la lame et, en la faisant glisser une seule fois sur une étoffe de soie, on lui communique une électrisation notable, régulière et presque reproductible. Si l'on prend soin dans le dispositif déjà décrit [3] de placer vers le haut *la seule face électrisée*, la variation du courant mesuré à l'électromètre se traduit par une courbe que l'on peut extrapoler avec une assez grande précision.

Afin d'obtenir sous l'action du champ électrique des courants comparables à ceux que donne l'électrisation seule, j'ai été amené à utiliser des différences de potentiel assez élevées (640 volts par exemple).

Mais alors les résidus persistent un temps si long que j'ai dû renoncer à la comparaison à la limite que faisait M. Reboul et opérer de la façon suivante : le dispositif restant toujours le même, on étudie : 1° la variation avec le temps du courant dû à l'action du champ sur le diélectrique non électrisé (appelons *courbe* 1 le résultat graphique de cette étude); 2° le courant produit par le diélectrique électrisé entre plateaux au sol (*courbe* 2), puis (*courbe* 3), les courants produits par le même diélectrique à partir du moment où l'on applique le champ. Si le principe de superposition suffisait à expliquer l'expérience, la *courbe* 3 s'obtiendrait en ajoutant aux ordonnées de la *courbe* 2 *prolongée*, les ordonnées de la *courbe* 1 tracée à partir du

---

(1) *Journal de Physique*, 7e série, 5, 1934 p. 332.

(2) *Helv. Phys. Acta*, 9, p. 467.

(3) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1174.

moment où l'on applique le champ. Réciproquement si l'on retranche les ordonnées de la courbe 1 des ordonnées de la courbe 3, on obtiendra une nouvelle courbe (*courbe* 4) *qui prolongera la courbe* 2 *si le principe de superposition explique l'expérience*. Or, on obtient par exemple les valeurs suivantes :

Temps (minutes) Courbe.	0.	1.	2.	3	...	5.	...	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	...	20.
1......	–	–	–	–	–	–	–	–	–	333	188	130	114	97	85	...	54
2......	2465	666	353	214	...	125	...	68	...	–	–			–	–	...	–
3......	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1500	500	333	268	220	183	...	136
4......	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1167	312	203	154	123	98	...	82

Au temps 10, on établit 640 volts. Les courants sont exprimés en déplacements du spot pendant 30 secondes, une unité vaut 6.10^{-15} ampères.

Il n'est pas même besoin de reporter les points sur un graphique pour constater que les points de la courbe 4 ne prolongent pas du tout la courbe 2. Nos hypothèses étaient les suivantes : *a*. le principe de superposition est applicable; *b*. l'air qui surmonte le diélectrique n'a d'autre rôle que de transmettre (comme ferait le vide) les actions électrostatiques. Comme l'a fait M. Reboul il faut donc rejeter cette deuxième hypothèse et admettre que l'air avoisinant le diélectrique joue un rôle actif dans sa décharge : l'excès des ordonnées de la courbe 4 sur les ordonnées de la courbe 2 prolongée mesurerait un courant d'ionisation dû au diélectrique lui-même.

II. On pourrait évidemment essayer de conserver la deuxième hypothèse et chercher par quoi il faudrait dans ce cas remplacer le principe de superposition pour avoir une explication correcte. Comme dans un diélectrique, électrisé ou non, on ne peut guère concevoir que des déplacements de charges électriques ou des différences d'orientation des doublets électriques, cette façon d'aborder le problème obligerait à supposer une loi différente pour les divers cas d'expériences électrostatiques que le principe de superposition permet d'interpréter. D'ailleurs l'*expérience directe* suivante montre que faire intervenir l'air est plus qu'un procédé de calcul. Un diélectrique placé sous la cloche d'une machine pneumatique perd, durant les *quelques secondes* nécessaires à abaisser la pression à 1^{cm} de mercure, beaucoup plus de sa charge qu'il n'en perd *en quelques semaines à la pression atmosphérique*. On peut d'ailleurs suivre cette perte de charge en fonction de la pression, soit qualitativement, dans l'obscurité, où l'on aperçoit des lueurs qui l'accompagnent, soit de façon plus précise en plaçant sous la cloche, le diélectrique sur le plateau d'un électromètre à décharges;

sans discuter ici ces dernières mesures, les faits observés montrent de façon irréfutable, et *indépendamment de toute hypothèse*, l'action importante que joue l'air dans la décharge des diélectriques solides.

RADIATIONS. — *Sur un compteur universel.*
Note de M. **Alexandre Dauvillier**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Le compteur de Geiger-Müller est devenu l'instrument essentiel de la nouvelle Physique, mais on sait combien la réalisation de tubes ayant les qualités de véritables appareils de mesure rencontre de difficultés, aussi bien dans le domaine des rayons cosmiques que dans celui de la photo-électricité. En outre, les compteurs offrant de longs paliers exigent des tensions d'alimentation élevées, excédant 1000 volts, ce qui rend leur emploi difficile, en particulier pour la mesure des rayons cosmiques au moyen de ballons-sondes.

Au cours de recherches effectuées en vue d'utiliser le relais de Richter et Geffcken (1) (tube au néon à trois électrodes), comme compteur auto-amplifiant, nous avons reconnu que ce tube pouvait, grâce au montage proposé par Neher et Harper (2) pour les compteurs de Geiger, constituer un compteur universel, applicable aussi bien aux rayons cosmiques qu'aux rayons X ou γ, aux électrons et à la lumière. Ce résultat, analogue à celui obtenu par Gisolf (3) avec des lampes d'éclairage au néon irradiées par des rayons β, semble devoir simplifier considérablement la technique des compteurs.

L'électrode d'allumage du tube de Richter et Geffcken est reliée à la plaque d'une penthode, dont les résistances de grille et de plaque ne dépassent pas quelques mégohms. La tension d'amorçage du relais étant voisine de 200 volts, l'ensemble fonctionne sous la tension de plaque de la penthode, soit 300 volts. Un haut-parleur directement introduit dans le circuit de plaque accuse, sans amplification, la fréquence des chocs, qui varie de quelques unités par minute, dans le cas des rayons cosmiques, à plusieurs milliers dans le cas de la lumière.

La sensibilité du système aux rayons cosmiques est la même que celle

---

(1) *Zeit. f. Phys.*, **12**, 1926, p. 601.
(2) *Phys. Rev.*, **49**, 1936, p. 940.
(3) *Physica*, **4**, 1937, p. 69.

de bons compteurs Geiger-Müller, établis selon la technique de Cosyns et munis d'une cathode tubulaire en graphite, soit deux coups par centimètre carré de section et par minute. Dans le cas d'une source plus intense, de rayons X ou de rayons γ, l'intensité du rayonnement est directement mesurée par un microampèremètre amorti ($0 - 50\ \mu$A), inséré dans le circuit de plaque.

Ceci suggère une méthode remarquablement simple de mesure de l'intensité des rayons cosmiques par ballon-sonde, en enregistrant (sur un tambour enfumé ou par la photographie), la position de l'aiguille équilibrée d'un microampèremètre. L'appareil, comprenant un unique tube au néon et une seule penthode, fonctionnant avec une pile de moins de 300 volts, constitue un ensemble robuste et simple, particulièrement léger. Pour cet usage, une lampe au néon spéciale, à faible tension d'amorçage (90 volts), munie d'une cathode tubulaire et d'une anode filiforme axiale, est en cours de réalisation.

Le fonctionnement en photo-compteur est également très stable. De faibles éclairements peuvent être directement mesurés par le courant moyen accusé par le microampèremètre. On réalise ainsi une cellule à grand rendement dont la réponse pourrait être aisément amplifiée. La cellule, de même construction que le tube précédent, doit être remplie de gaz rare sous une pression de quelques centimètres de mercure, mille fois plus grande que dans les cellules usuelles.

Ce compteur universel semble en outre, par ses avantages, devoir faciliter l'application si difficile des photo-compteurs à la mesure des faibles éclairements, en particulier en Astrophysique.

OPTIQUE. — *Sur les filtres de Christiansen.*

Note de M. **Georges Ahier**, présentée par M. Aimé Cotton.

Une cuve à faces parallèles contenant une poudre transparente, mêlée à un liquide de même indice, constitue un filtre de Christiansen : d'un faisceau parallèle hétérochrome la cuve ne laisse passer qu'une bande lumineuse étroite présentant une densité optique minima σ_0 pour une radiation moyenne λ_0. Nous appelons largeur l de cette bande la différence des deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2, situées de part et d'autre de λ_0, pour lesquelles la densité optique est $\sigma_0 + 1$. Si l'on désigne par n_s et n_l les indices usuels du solide et du liquide, il est aisé de démontrer qu'en première approxi-

mation

$$l = \frac{n_x}{\left(\frac{dn_l}{d\lambda}\right)_0 - \left(\frac{dn_s}{d\lambda}\right)_0}\psi,$$

où ψ est un coefficient indépendant de la longueur d'onde λ et fonction seulement des dimensions de l'appareil, dont il exprime l'efficacité. Pour la radiation λ_0, $n_l = n_s = n_0$. Le dénominateur variant rapidement avec λ, on comprend que l'on soit obligé, pour obtenir des bandes étroites, d'employer des mélanges différents pour les différentes régions spectrales. Selon ces régions j'ai dù modifier la source lumineuse et différentes parties de l'appareil : disposition et nature des lentilles, distance du spectroscope à la cuve. A chaque dispositif correspond une valeur de coefficient caractéristique ψ que l'on a intérêt à rendre aussi faible que possible et qui permet de comparer les différents types d'appareils.

Afin d'obtenir des bandes étroites et de faibles densités, on est amené à utiliser des liquides dont la transparence est excellente et dont la dispersion diffère autant que possible de celle du solide. D'autre part, le coefficient de dilatation du liquide doit être faible pour que les variations de température influent peu sur la position de la bande (1); jusqu'ici on employait des liquides organiques, tels que le benzoate de méthyle, qui ne remplissent nullement ces conditions. Étudiant un grand nombre de liquides, j'ai été conduit à adopter principalement des solutions aqueuses qu'il suffit de diluer pour placer la bande de transmission dans telle région spectrale que l'on désire : dans l'ultraviolet, au-dessous de 3000 Å, la question n'avait pas encore été étudiée en raison de la difficulté que l'on a à trouver des liquides à la fois transparents et suffisamment dispersifs. J'ai dû chercher un compromis et les mélanges convenables sont donnés dans le tableau suivant :

			l (en Å).	σ_0.	Ψ.
De 0,70 μ à 0,57 μ	I^4HgK^2 aq. + flint lourd	$n_D = 1,72$	100 à 50	0,8 à 1,4	0,0008
De 0,57 à 0,50	I^4HgK^2 aq. + crown	$n_D = 1,62$	125 à 60	0,5 à 0,6	0,0017
De 0,50 à 0,40	Br^4HgBa aq. + crown	$n_D = 1,62$	100 à 300	0,3 à 0,6	0,0018
De 0,40 à 0,357	Antipyrine et aminocrotonate d'éthyle + crown		50 à 20	0,3 à 1,3	0,0020
De 0,357 à 0,325	Antipyrine aq. + quartz fondu		125 à 20	0,9 à 1,3	0,0020
De 0,325 à 0,27	Br^2Hg aq. + quartz fondu		83 à 35	0,5 à 1,4	–
De 0,27 à 0,23	Cl^2Li aq. + quartz fondu		45 à 15	0,16 à 1,3	–
De 0,27 à 0,23	Eau sucrée + quartz fondu		230 à 50	1,1 à 1,5	0,0020
De 0,23 à 0,205	PO^4H^3 aq. + fluorine		200 à 50	0,9 à 1,5	–

(1) Ahier, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1775.

Dans le spectre visible, les solides transparents généralement utilisés sont des verres, que je dois à l'obligeance de la société Parra-Mantois. Dans l'ultraviolet, j'ai utilisé du quartz fondu de bonne qualité et de la fluorine.

On peut diminuer beaucoup la largeur de la bande en rendant le faisceau lumineux aussi parallèle que possible. On parvient à ce résultat sans augmenter l'encombrement de l'appareil par l'emploi d'un téléobjectif dont la distance focale est égale à 2^{m} et dont l'encombrement est le quart de celui d'une lentille équivalente. De la sorte, on peut obtenir, dans le spectre visible, des bandes de 2 à 12 Å de largeur avec des densités variant de 1,2 à 0,6.

SPECTROSCOPIE. — *Structure fine de la bande* 5998,9 *de l'oxyde azotique.* Note de MM. **Casimir Jausseran**, **Léon Grillet** et **Michel Duffieux**, présentée par M. Aimé Cotton.

Deux d'entre nous ont déjà signalé l'existence de cette bande (1), et donné un schéma de sa structure de rotation (2). La dispersion la plus forte qui avait été employée restait encore insuffisante pour résoudre les termes de la structure de rotation : ceux-ci paraissaient être des triplets, mais aucun n'était nettement résolu.

Nous avons pu obtenir un cliché plus dispersé en utilisant un réseau concave de Rowland de 82360 traits. En montage stigmatique, muni d'un collimateur dioptrique de $3^{m},50$ de focale, ce réseau donne, en spectre de second ordre, dans la région 6000, une dispersion de 2,261 Å par millimètre. L'ouverture numérique primitive du réseau qui était équivalente à une ouverture circulaire de diamètre $f/38$ a été amenée à $f/9,5$ au moyen d'une lentille cylindrique de 12,5 dioptries placée en avant de la plaque (2). En donnant à la fente la largeur maxima conservant une bonne définition des raies, nous avons pu obtenir en 15 heures un cliché contenant 22 termes de la suite P et 23 termes de la suite R.

La suite P est composée de triplets parfaitement distincts partout où l'intensité est suffisante : du terme 4 au terme 25 compris. Ces triplets, dissymétriques au début de la suite, deviennent progressivement symé-

(1) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1338.

(2) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 937.

triques. La composante centrale est d'intensité nettement supérieure aux intensités des composantes latérales qui paraissent égales. Les trois composantes ont toujours la même finesse. Si l'intensité supérieure de la composante centrale est due à la superposition de deux composantes non séparées, leur distance est certainement très inférieure à la dissymétrie du triplet, moins de 0,1 fréquence/centimètre. Les termes de la suite R sont aussi des triplets, mais les trois composantes ne sont simultanément distinctes dans aucun terme. Les trois composantes sont en effet superposées du terme 11 au terme 20. Jusqu'au terme 10, on distingue deux raies : l'une fine qui est une composante latérale, l'autre dissymétrique et d'intensité anormalement élevée qui résulte de la fusion de la composante centrale et de l'autre composante latérale. Dans les derniers termes on distingue de nouveau l'une des composantes latérales. L'intensité, l'évolution de la dissymétrie des raies résultant de la fusion des composantes, les écarts systématiques de leurs fréquences d'avec celle que l'on peut calculer en prolongeant dans la suite R les trois branches de la suite P, confirment sans ambiguïté l'identité de structure des deux suites. Les trois branches de R, numérotées dans l'ordre des fréquences croissantes de leurs raies nulles, ont trois points d'intersection : Les branches 1 et 2 se coupent vers le terme 20, les branches 2 et 3 vers le terme 13, les branches 1 et 3 vers le terme 16.

Les trois branches des deux suites peuvent être représentées en fonction des numéros d'ordre des termes par les formules

(1) $16669,15 - 3,944\,m - 0,00829\,m^2,$

(2) $16669,75 - 3,913\,m - 0,00807\,m^2,$

(3) $16670,15 - 3,879\,m - 0,00772\,m^2.$

Nous avons retrouvé au voisinage des raies nulles les groupes de raies floues et faibles que nous avions signalés comme pouvant être des branches Q. Certains de ces groupes coïncident en effet très sensiblement avec les premiers termes de suite Q dont les fréquences seraient les moyennes des fréquences des termes P et R de même ordre. Dans cette région où le premier groupe positif de N^2 introduit d'ailleurs des groupes de raies d'intensité comparable, l'identification est incertaine et la coïncidence peut être fortuite.

Quoique l'examen d'une seule bande ne permette pas de conclusion certaine sur la nature des états initial et final, nous croyons pouvoir affirmer que la bande 5998,9 n'a aucun rapport avec les états 2Σ connus de la molécule NO neutre, malgré la coïncidence remarquable des moments

d'inertie. Sa structure fine les exclut. L'existence de triplets s'accorde au contraire avec l'attribution, que nous avons déjà proposée, à la molécule NO ionisée.

RADIOACTIVITÉ. — *Étude des coefficients de fractionnement de sels possédant plusieurs hydrates.* Note de M. **Bertrand Goldschmidt**, présentée par M. Paul Langevin.

L'acétate de baryum se dépose de ses solutions aqueuses saturées sous trois formes ([1]) : jusqu'à 25° le trihydrate, de 25° à 41° le monohydrate, à 41° la solubilité atteint un maximum au delà duquel se présente le sel anhydre.

Il m'a paru intéressant d'étudier le comportement du radium dans la cristallisation de solutions d'acétate de baryum radifère à diverses températures.

J'ai opéré dans des conditions analogues à celles indiquées dans un travail précédent ([2]) : grande quantité de sel dissous, solution faiblement sursaturée, formation lente d'un cristal unique; j'ai utilisé l'actinium X (isotope du radium), à une concentration AcX/Ba d'environ 10^{-9}; les prises d'essai étaient transformées en carbonate et mesurées par leur rayonnement β en une chambre d'ionisation reliée à un électromètre Compton.

Le rapport λ de la teneur en actinium X du sel cristallisé à la teneur en actinium X du sel dissous a été ainsi mesuré à diverses températures.

La précision des mesures est d'environ 2 à 3 pour 100.

Les valeurs obtenues montrent qu'il y a partout appauvrissement du cristal en actinium X ($\lambda < 1$) et que cet appauvrissement a des valeurs nettement différentes dans les trois domaines de cristallisation considérés.

Les variations du coefficient de fractionnement avec la température sont faibles dans les trois cas et il a été difficile de déterminer avec certitude le sens de celles-ci pour les deux hydrates en raison des domaines de stabilité relativement restreints de ceux-ci.

Les cristaux sont environ quatre fois moins riches en actinium X que la solution pour le trihydrate, deux fois et demi pour le monohydrate et assez voisins de leur eau mère pour le sel anhydride.

Le coefficient de fractionnement est donc fonction de l'état d'hydrata-

---

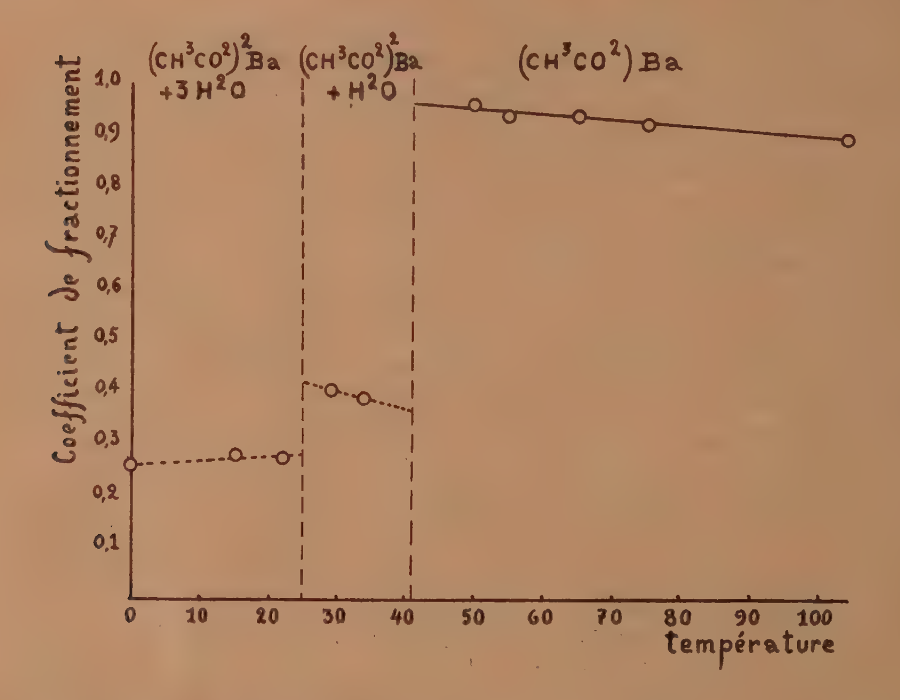
([1]) J. Walker et W. A. Fiffe, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 173.

([2]) B. Goldschmidt, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 617.

tion du sel considéré et présente de brusques variations au point de transition de deux hydrates, tandis que la solubilité du sel y est la même pour ces deux hydrates.

Un autre cas m'a permis de vérifier ce résultat : la cristallisation du nitrate de strontium en présence de trace de nitrate de plomb (thorium B : isotope indicateur).

A une température voisine mais inférieure à 32°, le nitrate de strontium cristallise avec 4 molécules d'eau, hydrate qui n'existe pas pour le



nitrate de plomb, l'ion plomb entre pourtant dans l'édifice hydraté avec un coefficient de fractionnement voisin de 0,7. Au-dessus de 32° le nitrate de strontium cristallise anhydre, isomorphe du sel de plomb, et le coefficient passe brusquement à 3,4.

Dans ce cas, la discontinuité est encore plus nette que pour les acétates de baryum/radium, puisque l'on passe d'un appauvrissement à un enrichissement du cristal en thorium B.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'équation de solubilité d'un corps pur formant une combinaison solide avec le solvant.* Note de M. **Jean Perreu.**

L'équilibre d'un hydrate solide avec sa solution aqueuse et la vapeur du solvant s'exprime, comme je l'ai montré, par l'équation différentielle ([1])

$$(1) \qquad 503\,\frac{C}{1-sC}\,\frac{q_c}{T^2}-\left(\frac{\partial \log p}{\partial c}\right)_T\frac{dC}{dT}=0.$$

Cette relation peut être étendue au cas général d'un corps pur A qui se dépose à partir de sa solution saturée dans le solvant pur B, sous forme de produit d'addition $A.sB$. Dans ces conditions, C représente le nombre de molgs du corps A par molg de solvant, en solution saturée à T°, et p est la tension de vapeur des solutions voisines de la saturation, à la même température.

J'ai vérifié cette équation pour le système iodure de sodium-acétone, dont le diagramme de solubilité a été déterminé par Macy et Thomas ([2]), et par Bell, Rowlands, Thomas et Jones ([3]). La solubilité de l'iodure croît avec la température jusqu'à 25°,7 ([2]); la solution saturée laisse déposer par refroidissement le triacétonate $INa.3CH^3CO.CH^3$. Au-dessus de 25°,7, quand la température croît, la solubilité du sel diminue et il se dépose des cristaux d'iodure, INa.

Solubilité du triacétonate ($INa.3CH^3COCH^3$) *à* 25°. — Ce composé d'addition a été obtenu en grosses aiguilles prismatiques, par évaporation très lente d'une solution saturée, vers 18°; les cristaux formés sont biréfringents et se dissocient assez rapidement à l'air libre, en dégageant des vapeurs d'acétone.

D'après les données des auteurs ci-dessus, on a

$$C_{25°}=0,1541, \qquad \frac{dC}{dT_{25°}}=0,0076.$$

Les mesures calorimétriques que j'ai effectuées à 25° m'ont donné

$$q_0=-4^{cal},35; \qquad L_C=2^{cal},45; \qquad a_C=0^{cal},20.$$

La chaleur de dissolution limite q_C est donc égale à -7^{cal}.

([1]) *Thèse*, Paris, 1936, p. 24.
([2]) *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1926, p. 1547.
([3]) *Jour. Chem. Soc.*, **135**, 1930, p. 1928.

J'ai déterminé à 25° la tension de vapeur des solutions en fonction de leur concentration; la tension du solvant pur a été trouvée égale à $229^{mm},6$ de mercure; la mesure directe de la différence des tensions du solvant pur et des solutions, en colonne de mercure, à l'aide du tensimètre précédemment décrit ([4]), m'a donné les résultats suivants :

Concentrations C........	0,00512.	0,0760.	0,0803.	0,1164.	0,1201.	0,1576.
Δp (millimètres de mercure)...	10,5	15,0	16,5	24	24,9	36,05
p » ...	219,1	214,6	213,1	205,6	204,7	$193,5_5$

On a par suite, au voisinage de la saturation,

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_{25^\circ} = -1,49.$$

La relation (1) donne $q_{C\,cal.} = -7^{cal},05$; l'écart observé est inférieur à 1 pour 100.

Solubilité de l'iodure INa *à* 27°. — Elle est représentée par l'équation de solubilité des sels anhydres ([4])

$$503\,\frac{C.q'_C}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_T \frac{dC}{dT} = 0. \qquad (2)$$

On a

$$C_{27^\circ} = 0,1568; \quad \frac{dC}{dT}_{(27^\circ)} = -0,00203.$$

Le sel pur cristallisé INa a été obtenu par évaporation, à l'étuve, vers 150°, de la solution saturée. J'ai trouvé, vers 27°, les valeurs calorimétriques suivantes :

$$q'_0 = 6^{cal},78; \quad L'_C = 2^{cal},40; \quad a'_C = 0^{cal},36.$$

D'où $q'_C = 4^{cal},02$.

Des mesures tonométriques m'ont donné, à 27°, les résultats ci-dessous :

Concentrations c.....	0(solv.pur).	0,0402.	0,0730.	0,0781.	0,1140.	0,1423.	0,1458.	0,1560.
Δp mm de mercure.		9,7	16,5	17,2	26,2	34,0	35,9	39,8
p »	250	240,3	233,5	232,8	223,8	216,0	214,1	210,2

D'où l'on déduit, au voisinage de la saturation, $(\partial \log p/\partial c)_{27^\circ} = -1,75$.

L'équation (2) donne $q'_C = 4^{cal},04$; la différence trouvée n'atteint pas 1 pour 100.

Cas du point de transition (25°,7). — On a la relation ([4])

$$\frac{1}{1 - sC} \cdot \frac{q_C}{q'_C} = \frac{\tan g\, a}{\tan g\, b}, \qquad (3)$$

([4]) *Thèse*, Paris, 1936, p. 107, 26, 29.

dans laquelle tang$a$ et tang$b$ sont les pentes des courbes de solubilité du triacétonate et du sel INa, au point anguleux considéré.

On a

$$C_{25°,7} = 0,1595; \quad q_C = -7^{cal},1; \quad q'_C = 3^{cal},9;$$
$$\text{tang}\,a = 0,0077; \quad \text{tang}\,b = -0,0021.$$

Les deux membres de l'équation (3) sont respectivement égaux à $-3,49$ et $-3,66$; ils diffèrent de 4,7 pour 100 environ.

Cet ensemble de résultats fournit par suite un contrôle acceptable de la loi de solubilité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de la lumière sur le phénomène de Liesegang.* Note de MM. **Martial-Félix Taboury** et **Marcel Bellot**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de la lumière sur le phénomène de Liesegang a donné lieu à un certain nombre de travaux; les résultats obtenus sont contradictoires : pour certains auteurs, la lumière s'oppose à la formation de précipités rythmiques alors que pour d'autres elle permet d'en obtenir. Nous nous sommes proposé d'étudier l'action de la lumière sur la précipitation rythmique de chromate d'argent au sein d'un gel d'agar-agar.

Préparation du gel. — *a*. Parmi les impuretés que contient l'agar-agar, on trouve des sulfates en quantité relativement importante. Comme ceux-ci s'opposent au phénomène de Liesegang, l'agar-agar doit être purifié par lavage à l'eau distillée. Le produit obtenu est alors dissous dans l'eau chaude. La pseudo-solution qui contient des débris cellulosiques, est filtrée à chaud. Le filtrat, recueilli dans des capsules plates, est mis à l'étuve. On obtient alors des pellicules transparentes d'agar-agar *filtrée* qui se dissolvent sans résidu dans l'eau chaude.

b. Composition du gel :

Agar-agar filtré $0^g,1$ pour 10^{cm^3} de gel; bichromate de potassium $1,5 \times 10^{-2}$ molaire bromure de potassium 1×10^{-3} molaire.

Le bromure a pour but de permettre la précipitation rythmique, car, si avec ou sans bromure, l'agar brut ne donne pas d'anneaux dans les plaques ou de strates dans les tubes, l'agar lavé n'en donne qu'en présence de bromure.

c. Le bichromate et le bromure sont chauffés au bain-marie, la pseudo-

solution est faite à part et le mélange est effectué à la lumière rouge de la chambre photographique. La coulée se fait, soit dans des tubes de verre de $0^{cm},5$ à 1^{cm} de diamètre et d'une dizaine de centimètres de longueur, soit entre deux plaques de verre séparées par quatre cales de $0^{cm},04$ d'épaisseur disposées aux angles (la plaque supérieure est percée, en son centre, d'un trou par lequel on fait écouler la solution d'agar bichromaté au moyen d'un tube effilé). La gélification se produit par refroidissement. Les tubes sont bouchés et les plaques paraffinées sur leur pourtour pour éviter la dessiccation du gel. Tubes et plaques sont conservés à l'obscurité.

Diffusion. — La solution mise à diffuser est une solution de nitrate d'argent à 30 pour 100 (1,76 molaire). Dans le cas des tubes, 1 à 2^{cm^3} de cette solution sont versés sur le gel. Pour les plaques, on place sur le trou central un tube de verre de 1 à 2^{cm} de hauteur et autant de largeur, épais, dont la base est rodée. L'étanchéité est assurée par une couche de vaseline. Le nitrate est versé dans ce tube.

Action de la lumière. — L'utilisation de la lumière du jour et la diffusion pendant l'irradiation compliquant beaucoup l'étude du phénomène, nous nous sommes bornés à étudier l'action d'une irradiation préalable du gel par la lumière artificielle. Dans ce but, le gel bichromaté était exposé à la lumière d'une lampe électrique pendant des durées plus ou moins longues et la diffusion avait toujours lieu à l'obscurité. Un ballon dans lequel circulait un courant d'eau était placé entre la lampe et la préparation : celle-ci était ainsi soustraite à la chaleur dégagée par la lampe et restait à une température sensiblement constante; de plus, le ballon d'eau jouait le rôle de lentille condensatrice. L'intervalle des radiations utilisées s'étendait de 4000 à 7000 Å. Nous avons vérifié que les radiations infrarouges que laisse passer l'eau n'ont aucune action sur le phénomène.

De l'ensemble des résultats de nos expériences nous avons pu conclure :

1° *qu'une irradiation convenable du gel favorisait la formation d'anneaux (plaques) ou de strates (tubes) et qu'une irradiation plus longue provoquait leur disparition;*

2° *que c'est la lumière absorbée par le gel qui produit ce phénomène* (en gros de la *lumière bleue*, le gel étant coloré en jaune par le bichromate) : en effet, entre le ballon et la préparation était placée, soit une solution de bichromate (longueurs d'onde transmises : de 4960 à 7000 Å), soit de l'eau céleste (longueurs d'onde transmises : de 4000 à 4960 Å); dans le premier cas, nous n'avons observé aucune action; dans le second, le phénomène était identique à celui que l'on obtient avec la lumière blanche;

3° que, toutes choses égales d'ailleurs, ce phénomène était accéléré en utilisant une lampe électrique plus puissante et retardé en éloignant la préparation de la source lumineuse.

Incidemment, nous avons remarqué que l'action de la lumière sur le gel n'a pas pour effet de le rendre insoluble comme dans le cas de la gélatine. De plus, *une exposition, même longue, à la lumière ne provoque pas la précipitation périodique dans les gels d'agar lavé privés de bromure.*

Vérification d'une loi de Jablczynski. — Nous avons étudié la loi empirique de Jablczynski $(R_{n+1} - R_n)/(R_n - R_{n-1}) = q$ reliant les rayons des anneaux ou les distances à une origine quelconque des strates de rangs $n - 1$, n, $n + 1$, q étant constant pour une plaque ou un tube donné. Comme l'erreur sur q peut être considérable par suite de l'erreur commise dans la mesure des rayons et de la petitesse des différences $R_{n+1} - R_n$, $R_n - R_{n-1}$, nous avons utilisé une forme dérivée de la relation précédente

$$\frac{R_n - R_2}{R_{n-1} - R_1} = q.$$

Le calcul d'erreurs donne $dq/q = 4\,dR_n/(R_{n-1} - R_1)$, q est légèrement supérieur à l'unité. Nous avons pris $dq = 0,04$. On peut alors connaître la valeur de $R_{n-1} - R_1$. A partir du rang correspondant, nous avons trouvé que la valeur de q était à peu près constante pour les plaques et les tubes. Nous n'avons pu voir si q variait quand le nombre d'anneaux ou de strates était très grand : nos expériences ne nous fournissaient qu'une dizaine d'anneaux ou de strates utilisables.

MÉTALLURGIE. — *Sur l'oxydation des bronzes de glucinium.* Note [1] de M. Haldun N. Terem.

Parallèlement à nos essais de corrosion des bronzes de glucinium en milieu liquide [2], nous nous étions proposé d'étudier la corrosion de ces alliages en phase gazeuse, à haute température. La présente Note donne quelques résultats sur l'oxydation des bronzes de glucinium, à des températures variant de 610 à 910°.

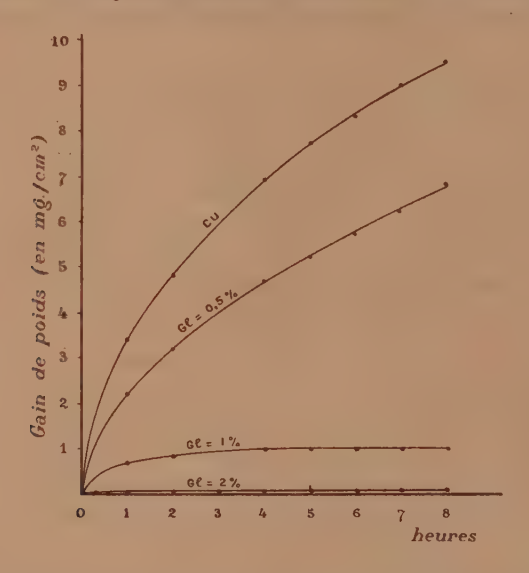
Nous avons utilisé une méthode pondérale continue, consistant dans

---

(1) Séance du 28 juin 1937.

(2) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1426.

l'emploi d'un four vertical muni d'un tube laboratoire en silice dans lequel plongeait, sans frottement, l'échantillon suspendu à l'un des plateaux d'une balance à compensation hydrostatique de Guichard ([3]). La température du four était constante à ± 10° près, le dispositif de chauffage et de régulation étant celui déjà utilisé par Lombard ([4]) et Valensi ([5]).



La teneur en glucinium des alliages étudiés variait de 0,5 à 10 pour 100. Les échantillons étaient filiformes, sauf les bronzes à 5 et 10 pour 100, qui, trop durs pour être étirés, furent employés sous forme de plaquettes. Ces derniers alliages, très peu oxydables, nous obligèrent aussi à abandonner, pour certaines températures, la méthode continue, pour des pesées directes, plus précises. Les courbes ci-dessus donnent une idée sur l'oxydation des bronzes de glucinium à 830°. Elles concernent les alliages de 0,5 à 2 pour 100, celle du cuivre, obtenue par détermination directe, servant de terme de comparaison.

Pour les alliages à plus fortes teneurs (5 et 10 pour 100), le gain de poids est de l'ordre de 0^{mg},1 par centimètre carré, au bout d'une semaine de chauffage à 710°.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 39, 1926, p. 1113.
([4]) *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 39, 1926, p. 948.
([5]) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 1405.

L'étude générale de l'oxydation de ces alliages à différentes températures montre que :

1° Le phénomène n'obéit pas à la loi parabolique de Pilling et Bedworth (6).

2° L'addition de très faibles quantités de glucinium au cuivre suffit pour diminuer considérablement l'oxydation de ce dernier. Les alliages à 2 pour 100 et au-dessus sont pratiquement inoxydables. Des essais comparatifs faits avec un acier à 12,5 pour 100 de chrome, spécialement fabriqué pour résister à l'oxydation à haute température, montrent que cet acier est quatre fois plus oxydable que le bronze à 2 pour 100 de glucinium (le plus intéressant au point de vue industriel), à 610° et qu'il s'oxyde comme ce dernier à 810°.

3° L'alliage à 2 pour 100 de glucinium semble s'oxyder un peu moins que les bronzes à teneur plus haute, ce qui indiquerait un léger minimum pour la courbe représentant l'oxydation des alliages étudiés.

4° Les alliages à 0,5 et 1 pour 100 de glucinium se recouvrent d'une couche d'oxydes noirs, tandis que les échantillons à 2 pour 100 et au-dessus gardent jusqu'à 710° à peu près leur couleur primitive, en se recouvrant d'une très légère couche de glucine. Ils brunissent néanmoins à partir de 810°. La couche de glucine formée a une action retardatrice sur l'attaque de ces alliages par l'acide nitrique.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à la séparation de l'ion phosphorique et à son dosage par voie volumétrique*. Note de MM. **Eugène Cattelain** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

J. Bougault et E. Cattelain (1) ont indiqué un procédé de séparation de l'ion phosphorique à l'état de phosphate triplombique, en présence du manganèse, du magnésium et des métaux alcalino-terreux, c'est-à-dire des éléments dont les phosphates sont insolubles en milieu neutre.

La présente Note a pour objet de décrire une méthode de dosage volumétrique de l'ion phosphorique basée sur ce mode de séparation et résume les premiers résultats d'une série de recherches.

A. Principe. — L'ion phosphorique est d'abord précipité quantitati-

(6) *J. Inst. of Met.*, **1**, 1923, p. 529.

(1) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1093.

vement en liqueur faiblement acétique à l'état de phosphate triplombique $(PO^4)^2Pb^3$, pratiquement insoluble dans l'eau (un litre d'eau distillée, à $+20°$, dissout $0^{mg},135$ de ce sel). Après séparation par centrifugation puis lavage, le sel plombique est dissous dans un excès d'acide azotique dilué, ce qui donne lieu à la réaction équilibrée

$$(PO^4)^2Pb^3 + 6NO^3H \rightleftharpoons 3(NO^3)^2Pb + 2PO^4H^3.$$

La solution acide est additionnée d'un excès d'acide sulfurique dilué, afin de rompre l'équilibre précédent par précipitation du plomb à l'état de sulfate et pour libérer l'intégralité de l'acide phosphorique. On procède alors à un titrage acidimétrique par addition d'une solution titrée de soude ajoutée jusqu'à virage, d'abord de l'hélianthine, puis de la phénolphtaléine.

La quantité de solution titrée de soude nécessaire pour faire virer l'hélianthine correspond à l'acide azotique total, à l'excès d'acide sulfurique et à l'acide phosphorique total (première acidité). Le volume de solution titrée de soude ajoutée après virage de l'hélianthine jusqu'à virage de la phénolphtaléine correspond uniquement à l'acide phosphorique total (deuxième acidité) et, par suite, à elle seule, cette dernière détermination permet de calculer la quantité d'acide phosphorique contenue dans la prise d'essai : 1^{cm^3} de solution de soude $n/10$ correspond à $0^g,0098$ d'acide phosphorique PO^4H^3 et à $0^g,04055$ de phosphate triplombique $(PO^4)^2Pb^3$ $(PM = 811)$.

Acides utilisés : acide azotique n ou $2n$ et acide sulfurique n *Solutions de soude utilisées :* solution n jusqu'à l'obtention du premier virage (hélianthine), puis, afin d'augmenter la précision du dosage, solution de soude $n/10$ pour déterminer l'acidité phosphorique (phénolphtaléine).

B. Préparation du phosphate triplombique. — Afin d'obtenir du phosphate triplombique absolument exempt de phosphates mono- et diplombique, nous avons utilisé la technique d'Alders et Sthälers [2], qui consiste essentiellement à verser un excès d'une solution bouillante faiblement acétique d'acétate neutre de plomb dans une solution bouillante de phosphate disodique :

$$2PO^4Na^2H + 3(CH^3COO)^2Pb = (PO^4)^2Pb^3 + 4CH^3COONa + 2CH^3COOH.$$

Le lavage a été effectué, par décantation, avec de l'eau distillée *chaude*

---

[2] *Ber. d. chem. Gesells.*, 42, 1909, p. 2263.

et poursuivi jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fournissent plus aucune réaction du plomb et du sodium. La dessiccation a été effectuée à 100°. Nous avons vérifié, par l'analyse centésimale, la pureté du sel obtenu, entièrement exempt de phosphates primaire et secondaire et ne retenant, par adsorption, aucune trace de phosphate alcalin :

Calculé (pour 100)........	$PbO = 82,49$	$P^2O^5 = 17,51$	$H^2O = 0$
Trouvé (pour 100)........	» 82,45	» 17,48	» 0,08

C. Vérification de la méthode. — 1° *Phosphate triplombique*. — $0^g,4055$ de phosphate triplombique ont été dissous dans 10^{cm^3} d'acide azotique *n*; la solution a été additionnée de 5^{cm^3} d'acide sulfurique *n*, puis, en présence d'une goutte d'hélianthine, d'une solution de soude *n* jusqu'à virage de l'indicateur au *jaune franc*. On a utilisé 13^{cm^3} de liqueur titrée, soit, acide azotique, 10^{cm^3}; acide sulfurique libre, 2^{cm^3}; acide phosphorique libéré (première acidité), 1^{cm^3}.

Le titrage de l'acide phosphorique a été effectué en présence de 5 gouttes de phénolphtaléine, au moyen d'une solution de soude $n/10$ ajoutée jusqu'à virage au *rose foncé*. On a utilisé 10^{cm^3} de liqueur titrée, c'est-à-dire un volume correspondant exactement à $0^g,4055$ de phosphate triplombique.

2° *Phosphate disodique*. — 20^{cm^3} d'une solution renfermant $0^g,3484$ de phosphate disodique $PO^4Na^2H, 12H^2O$ ont été chauffés à une température voisine de l'ébullition et additionnés de 5^{cm^3} d'une solution acétique bouillante d'acétate neutre de plomb $(CH^3COO)^2Pb, 3H^2O$ (acétate neutre de plomb, $0^g,500$; acide acétique, 10 gouttes; eau distillée, q. s. pour 5^{cm^3}). Le précipité centrifugé a été dissous, après lavage à l'eau distillée chaude, dans 5^{cm^3} d'acide azotique $2n$ et la solution additionnée de 5^{cm^3} d'acide sulfurique *n*. Le titrage a été poursuivi comme précédemment.

On a utilisé 10^{cm^3} de solution de soude $n/10$, c'est-à-dire un volume correspondant exactement à $0^g,3484$ de phosphate disodique à 12^{mol} d'eau.

3° *Phosphate tricalcique*. — $0^g,155$ de phosphate tricalcique (P.M = 310) rigoureusement pur ont été dissous par addition ménagée d'acide chlorhydrique dilué; la solution, complétée au volume de 20^{cm^3}, a été additionnée goutte à goutte d'abord d'ammoniaque jusqu'à formation d'un précipité ne disparaissant plus par agitation, puis d'acide chlorhydrique dilué en quantité strictement suffisante pour dissoudre le précipité. Le pH de la solution a été alors amené au voisinage de 3 par addition, goutte à goutte, d'une solution d'acétate d'ammonium à 10 pour 100, en présence de violet de méthyle

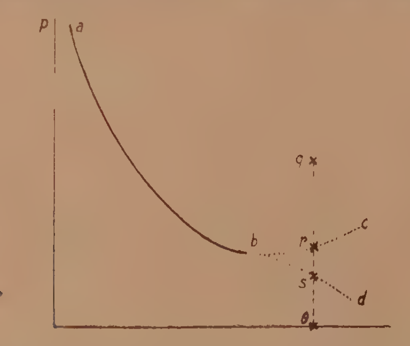
comme indicateur. La précipitation du phosphate triplombique et le titrage de l'ion phosphorique ont été effectués comme précédemment.

On a utilisé 10^{cm^3} de solution de soude $n/10$, soit un volume correspondant exactement à $0^g,155$ de phosphate tricalcique.

En résumé, la méthode de titrage volumétrique de l'ion phosphorique qui vient d'être décrite est simple, rapide et précise. Nous montrerons dans un autre Recueil qu'elle est susceptible d'applications diverses et nombreuses, en particulier dans le domaine de la Chimie biologique et de la Chimie agricole.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'inflammation de l'acétaldéhyde.* Note (1) de MM. **Jean Baron** et **Paul Laffitte.**

Nous avons déterminé les températures d'inflammation spontanée de divers mélanges ternaires acétaldéhyde-oxygène-azote, argon ou gaz carbonique, dans un *pyromètre* cylindrique en verre pyrex de 120^{mm} de longueur et 20^{mm} de diamètre intérieur. Les courbes *température d'inflamma-*



tion-pression ont l'allure *ab* ci-contre. Les flammes, toujours bleues, sont d'autant plus violentes au point d'inflammation que la pression est plus élevée, ce qui a limité nos expériences aux pressions inférieures à 400^{mm} de mercure. Aux basses pressions les flammes sont pâles et de plus en plus difficiles à observer; aussi la courbe ne peut être déterminée avec précision au delà d'un certain point *b*. Ensuite on observe pour des pressions relativement élevées (en *q* par exemple) des flammes nettes et rapides qui,

(1) Séance du 28 juin 1937.

lorsqu'on abaisse la pression, deviennent (en un point r) brusquement très floues et enfin s'estompent de plus en plus jusqu'en un point s, mal déterminé, et où elles disparaissent complètement. Le changement d'aspect des flammes en r est d'autant moins discontinu que la température θ est plus élevée, et au-dessus d'une certaine valeur de celle-ci (toujours inférieure à 350°) on passe insensiblement de la flamme nette à la flamme floue.

1. Nous avons déterminé les domaines d'inflammation des mélanges

(A) $2CH^3CHO + 5O^2 + 18{,}8N^2$ (B) $2CH^3CHO + 5O^2 + 14N^2$
(C) $2CH^3CHO + 5O^2 + 10{,}5N^2$.

Nous en avons déduit l'influence de l'azote sur la température d'inflammation (t°C.) du mélange stœchiométrique. Les résultats sont reproduits dans le tableau suivant où p_A, p_0 et p_N désignent respectivement les pressions partielles (mm. Hg) de l'aldéhyde, de l'oxygène et de l'azote :

$p_A + p_0 = 60^{mm}$	p_N (mm).........	161	120	90
	t°C.............	290,5	294	300,5
$p_A + p_0 = 80$	p_N (mm).........	214,8	160	120
	t°C.............	278	281	284
$p_A + p_0 = 100$	p_N (mm).........	268,5	200	150
	t°C.............	271	273,5	275
$p_A + p_0 = 120$	p_N (mm).........	322	240	180
	t°C.............	265,5	267	268

On voit qu'une *addition d'azote* à un mélange donné d'aldéhyde et d'oxygène *abaisse le point d'inflammation* (conformément à la théorie des réactions en chaîne).

2. Nous avons étudié comparativement l'influence des trois gaz inertes, azote, argon et gaz carbonique, en remplaçant les 14 molécules d'azote du mélange B précité par un nombre égal de molécules soit de gaz carbonique, soit d'argon. Les résultats obtenus sont les suivants sous différentes pressions totales (p mm) :

	p (mm)...........	400.	340.	300.	250.	200.	150.
t°C.	N^2........	265,5	270	274	280,5	289	305,5
	CO^2........	265	269,5	273,5	280	288,5	304,5
	A........	-	261	265	271	278	289,5

Le gaz carbonique donne des points d'inflammation très légèrement inférieurs à ceux de l'azote; mais avec l'argon l'abaissement est plus sensible. Les flammes observées ont à peu près le même aspect avec CO^2,

qu'avec N^2. Mais avec l'argon elles sont plus pâles, quoique plus violentes au point d'inflammation.

3. Le tableau suivant montre l'influence du rapport p_0/p_A dans les mélanges

(B_1) $2\,CH^3CHO + 5\,O^2 + 14N^2$, (B_2) $3CH^3CHO + 4O^2 + 14N^2$,
(B_3) $3,5CH^3CHO + 3,5O^2 + 14N^2$, (B_4) $4CH^3CHO + 3O^2 + 14N^2$
(B_5) $5CH^3CHO + 2O^2 + 14N^2$,

sous diverses pressions totales (p mm Hg) :

	p (mm)...	400.	350.	300.	250.	200.	150.
t^0C.	B_1.......	265	268,5	273,5	280	288,5	304,5
	B_2.......	247	251	255	261,5	269	278,5
	B_3.......	245,5	249,5	254	259,5	265,5	278
	B_4.......	242	246	251	256,5	263	274
	B_5.......	244	247	251	257	265,5	281,5

Ainsi, lorsque p_N a une valeur constante, si l'on augmente le rapport p_A/p_0, la température d'inflammation décroît d'abord très nettement, et croît ensuite très légèrement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation de l'oxyde de méthylène cyclohexane en hexahydrobenzaldéhyde et désamination de l'aminoalcool correspondant en cycloheptanone.* Note de MM. **Marc Tiffeneau**, **Paul Weill** et **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Auguste Béhal.

Wallach a montré (¹) que la déshydratation des glycols primaires-tertiaires obtenus par oxydation permanganique des carbures méthylène cyclaniques conduit normalement aux aldéhydes cyclanylformiques probablement par déshydratation vinylique; c'est ainsi que le méthylol-1 cyclohexanol-1 fournit l'hexahydrobenzaldéhyde

$$CH^2\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}\rangle COH-CH^2OH \xrightarrow{-H^2O} CH^2\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}\rangle CH-CHO$$

Nous avons constaté qu'il en est de même dans l'isomérisation de

(¹) Wallach et Israël, *Lieb. Ann.*, 347, 1906, p. 333.

l'époxyde correspondant, par rupture de l'oxygène époxydique du côté du carbone le plus substitué et par migration d'un atome d'hydrogène

$$CH^2\langle\begin{smallmatrix}CH^2 & CH^2\\ CH^2 & CH^2\end{smallmatrix}\rangle C\overset{}{\underset{O}{-\!\!-}}CH^2 \rightarrow CH^2\langle\begin{smallmatrix}CH^2 & CH^2\\ CH^2 & CH^2\end{smallmatrix}\rangle \underset{|}{\overset{|}{C}}\text{—}\underset{\underset{|}{O}}{CH^2} \rightarrow CH^2\langle\begin{smallmatrix}CH^2 & CH^2\\ CH^2 & CH^2\end{smallmatrix}\rangle CH\text{—}CHO$$

Il était intéressant de tenter de réaliser le système intermédiaire inverse, celui dans lequel l'atome d'oxygène reste attaché au carbone tertiaire, en vue d'obtenir la formation de cycloheptanone par transposition du type semipinacolique; nous avons à cet effet fait varier les agents d'isomérisation et même tenté de préparer l'halohydrine $C^6H^{10}(OH)—CH^2Cl$, mais celle que nous avons préparée par diverses méthodes répondait à la formule $C^6H^{10}Cl—CH^2OH$.

Nous nous sommes alors adressés à l'aminoalcool qu'on obtient en faisant agir NH^3 sur l'époxyde ci-dessus. Par désamination nitreuse cet aminoalcool conduit à la cycloheptanone. Il y a donc eu, comme on pouvait le prévoir, transposition semi-pinacolique avec rupture du cycle et passage au cycle supérieur

$$>C(OH)\text{—}CH^2NH^2 \xrightarrow{-NH^3} CH^2\langle\begin{smallmatrix}CH^2\text{—}CH^2\\ CH^2\text{—}CH^2\end{smallmatrix}\rangle \underset{\underset{|}{O}}{C}\text{—}\underset{|}{CH^2} \rightarrow CH^2\langle\begin{smallmatrix}CH^2\text{—}CH^2\text{—}CH^2\\ |\\ CH^2\text{—}CH^2\text{—}CO\end{smallmatrix}$$

De tels accroissements de cycle ont déjà été signalés non seulement par déshydratation des glycols juxtanucléaires ([2]) ou par isomérisation de certains époxydes ([3]) (formation de cyclanones), mais aussi par désamination nitreuse d'amines cyclaniques ([4]) (formation de cyclanols).

1° *Isomérisation de l'oxyde de méthylène cyclohexane.* — Cet époxyde a été préparé par oxydation perbenzoïque du méthylène cyclohexane (Eb. 103-104°) obtenu lui-même d'après les indications de Wallach.

L'isomérisation a été réalisée par chauffage, soit vers 100° en présence de Cl^2Zn, soit à la température d'ébullition de l'éther en faisant agir l'éthérate $Br^2Mg, (C^2H^5)^2O$ et en distillant finalement l'éther. Dans les

---

([2]) Tarbouriech, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 75; Meerwein, *Lieb. Ann.*, 396, 1913, p. 200; 419, 1919, p. 121; Godchot et Cauquil, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 733.

([3]) Tiffeneau, Weill, Gutman et Tchoubar, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 277.

([4]) Wallach, *Lieb. Ann.*, 353, 1907, p. 325.

deux conditions on obtient comme unique produit l'hexahydrobenzaldéhyde $C^6H^{11}CHO$ (Eb. 155°, semicarbazone 176°).

2° *Désamination nitreuse de l'aminométho-1 cyclohexanol-1.* — Cet amino-alcool (Eb_{16} : 106°; HCl, F. 205°) s'obtient en chauffant l'époxyde ci-dessus en tube scellé avec un grand excès d'ammoniaque aqueuse concentrée. Il se fait secondairement dans cette réaction des dérivés aminés secondaires et tertiaires qu'on sépare grâce à l'insolubilité de leurs chlorhydrates en milieu aqueux acide, alors que le chlorhydrate du dérivé aminé primaire est soluble.

La désamination s'effectue à 0° par simple addition d'un soluté aqueux de nitrite de sodium (25 pour 100) à un soluté de l'aminoalcool dans l'acide acétique dilué au quart. La réaction se poursuit ensuite à la température ordinaire jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Il se forme une huile qu'on extrait par l'éther et qu'on traite par la semicarbazide. La semicarbazone obtenue (F. 163°) a été identifiée avec la semicarbazone de la cycloheptanone obtenue à partir de l'acide subérique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mode particulier de réarrangement intramoléculaire.* Note de M. **Marcel Sommelet**, présentée par M. Auguste Béhal.

J'ai déjà signalé [1] que le bromure de benzhydryltriméthylammonium, chauffé en présence d'un alcool se décompose, avec rupture de sa liaison —C—N—, en donnant naissance à un éther-oxyde mixte du benzhydrol et à du bromhydrate de triméthylamine

$$(C^6H^5)^2CH - N(CH^3)^3Br + CH^3.OH = (C^6H^5)^2CH - O - CH^3 + (CH^3)^3N, BrH.$$

Cette observation m'a conduit à étudier le comportement, sous diverses conditions, de l'hydroxyde $(C^6H^5)^2CH - N(CH^3)^3OH$ correspondant à ce bromure.

Les hydroxydes d'ammoniums quaternaires se décomposent, comme on sait, à chaud, en se dissociant; cette transformation semblait devoir se produire de façon aisée dans le cas envisagé.

L'hydroxyde de benzhydryltriméthylammonium est obtenu en laissant, pendant un temps suffisant, la solution aqueuse du bromure en contact avec un excès d'oxyde

(1) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1149; *ibid.* 180, 1924, p. 76.

d'argent. La liqueur filtrée est ensuite placée sous un appareil distillatoire dont le vase récepteur est relié à des tubes absorbants garnis de ClH dilué. On élève graduellement la température. Des vapeurs alcalines commencent à se dégager vers 85°, puis la plus grande partie de l'eau distille, et entre 130 et 150°, l'hydroxyde se décompose de façon plus active. L'opération est terminée en quelques heures.

Les contenus du ballon distillatoire et des tubes absorbants sont, alors, analysés. On peut y caractériser comme produit neutre, le benzhydrol (accompagné de deux produits de formation secondaire, son oxyde $[(C^6H^5)^2CH]^2O$ et son éther méthylique $[(C^6H^5)^2CH-O-CH^3]$, et, comme produits basiques, la triméthylamine et la N—diméthylbenzhydrylamine qui, en dehors de CH^3OH non caractérisé, résultent de deux décompositions simultanées (²) :

$$(C^6H^5)^2CH-N(CH^3)^3OH \rightarrow \begin{cases} (C^6H^5)^2CHOH + (CH^3)^3N \\ (C^6H^5)^2CH-N(CH^3)^2 + CH^3OH. \end{cases}$$

On trouve en plus une petite quantité d'une base liquide $C^{16}H^{19}N$ qui, d'après sa formule, ne peut résulter de l'hydroxyde de benzhydryltriméthylammonium $C^{16}H^{21}NO$ que par perte d'une molécule d'eau.

Je me suis attaché à la préparation et à l'étude de cette amine. Il me sembla, en raison de la manière dont elle dérive de l'hydroxyde, qu'il y aurait avantage à la produire en dehors de la présence de l'eau. Une solution aqueuse d'hydroxyde fut donc soumise à l'évaporation à sec dans le vide sulfurique; elle fournit ainsi un résidu visqueux peu stable. Si l'on remplace, en effet, SO^4H^2 par P^2O^5 et qu'on expose au soleil la cloche à vide où l'on opère, on voit l'hydroxyde se boursoufler, perdre de l'eau et laisser suinter une substance huileuse dont la quantité augmente jusqu'à disparition de la plus grande partie de l'hydroxyde.

L'huile séparée est recueillie; elle est constituée par l'amine $C^{16}H^{19}N$ à peu près pure, liquide incolore $Eb_{33} = 189\text{-}190°$, donnant, parmi d'autres dérivés caractéristiques, un *iodométhylate* f. 224-225°, un *iodéthylate* f. 167°, un *iodallylate* f. 135°; elle ne réagit pas sur NO^2H, ce qui la caractérise comme amine tertiaire.

La formule de structure de l'hydroxyde de benzhydryltriméthylammonium permettait d'envisager une déshydratation entraînant un réarrangement avec transfert d'un groupe CH^3 :

$$(C^6H^5)^2CH-N(OH)(CH^3)^3 \xrightarrow{-OH^2} (C^6H^5)^2\overset{|}{C}-\overset{|}{N}(CH^3)^2$$
$$\rightarrow (C^6H^5)^2CH^3-C-N(CH^3)^2,$$

ce qui eût conduit à la formation du diméthylamino-1-diphényl-1.1-éthane. Mais ce dernier composé, dont j'ai déjà effectué la synthèse (³), est un solide f. 44-44°,5 qui se détruit au contact de CH^3I.

La dégradation de l'amine $C^{16}H^{19}N$ a montré qu'elle répond à la constitution du

(²) Ces résultats sont voisins de ceux obtenus récemment par D. Hughes et C. K. Ingold, *Journ. of Chem. Soc.*, 1933, p. 69.

(³) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 302.

dérivé N-diméthylé de l'orthobenzylbenzylamine

$$C^6H^5-\underset{2}{CH^2}-C^6H^4-\underset{1}{CH^2}-N(CH^3)^2.$$

Soumise, en effet, à l'ébullition avec $(CH^3-CO)^2O$ elle donne naissance à un *ester acétique* liquide $Éb_{23}=205°$, en même temps que son azote se retrouve sous forme d'acétyldiméthylamine $CH^3-CO.N(CH^3)^2$, ce qui démontre la présence du groupe $-N(CH^3)^2$ dans sa constitution. La saponification de cet ester conduit à un *alcool* $Éb_{19}=197-199°$ donnant une *phényluréthane* f. 77°. Cet alcool est primaire; l'oxydation acétochromique, à froid le transforme, avec bon rendement, en un *acide* f. 116-117° dont l'amide fond à 164-165°,5. Cet acide a été identifié avec l'acide orthobenzylbenzoïque.

La suite des transformations a donc été : amine $C^{16}H^{19}N$ → ester acétique de l'alcool orthobenzylbenzylique → alcool orthobenzylbenzylique → acide orthobenzylbenzoïque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les d- et l-bornéolglucosides*. Note de MM. **Werner Lipschitz** et **Ernst Büding**, présentée par M. Auguste Béhal.

Ayant eu besoin de *d*-bornéolglucoside pour des recherches biologiques, nous l'avons préparé par la méthode de E. Fischer et K. Raske [1]. Le tétracétylbornéolglucoside fut obtenu en agitant l'acétobromoglucose [2] dissous dans l'éther anhydre avec du carbonate d'argent fraîchement préparé et desséché, en présence d'un excès de *d*-bornéol pur pulvérisé. Après saponification des groupes acétylés par une solution de baryte *n* 0,4 à 60° pendant 1 heure, suivie de l'élimination du baryum par CO^2, nous avons, suivant les indications de Fischer et Raske, obtenu avec le même rendement le *d*-bornéolglucoside. Toutefois, ni les points de fusion ni la rotation spécifique de ces deux corps ne correspondaient à ceux décrits par ces auteurs. Pour rechercher la cause de cette divergence, nous avons préparé, d'après la même méthode, le *l*-bornéoltétracétylglucoside et le *l*-bornéolglucoside, ce qui réussit sans difficultés. Le point de fusion et la rotation de ces deux substances étaient proches de ceux indiqués par Fischer et Raske. Les auteurs avaient donc préparé des substances impures au point

---

(1) *Ber d. chem. Ges.*, 42, 1909, p. 1465.

(2) E. Fischer et K. Bergman, *Ber. d. chem. Ges.*, 50, 1917, p. 711. Notre acétobromoglucose présentait les caractères suivants : P. F. 87-89°: $(\alpha)_D^{20}=+195°,5$ dans le chloroforme.

de vue optique, parce qu'ils avaient sans doute utilisé, au lieu de *d*-bornéol, son isomère lévogyre contenant une certaine quantité de *d*-bornéol.

1° *d-bornéolglucoside*. — Le *d*-bornéol utilisé a été caractérisé par son pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{2,80 \times 10}{0,8196 \times 0,9451} = + 36°,2 \quad \text{(alcool à 95 pour 100)}.$$

d-bornéol-tétracétylglucoside. — P.F. 131°,5 (corr.) au lieu de 119°-120° (Fischer et Raske),

$$[\alpha]_D^{24} = - \frac{1,565 \times 1,2561}{0,891 \times 0,1052} = - 20°,9 \quad \text{(benzène)}.$$

Dosage des groupes acétylés : 10^{cm^3} $(OH)^2Ba$ décinormale furent ajoutés à $0^g,09275$ de substance dissous dans $2^{cm^3},5$ d'alcool chaud. Après 19 heures $14^{cm^3},85$ de $(OH)^2Ba\,n/20$ furent neutralisés (indicateur phénolphtaléine). Valeur calculée pour 4 groupes acétylés : $15^{cm^3},30$.

d-bornéol-β-glucoside. — P. F. 154°-155° (corr.) après suintement à 151° (Fischer et Raske avaient indiqué 134°-136°).

Rotation de la substance desséchée à l'air :

$$[\alpha]_D^{21} = - \frac{1,11 \times 1,1025}{0,83 \times 0,0975} = - 15,2 \quad \text{(alcool)}.$$

Rotation après dessiccation dans le vide sur P^2O^5 à 100° :

$$[\alpha]_D^{21} = - \frac{1,19 \times 1,0355}{0,827 \times 0,0936} = - 15°,9.$$

La substance ainsi desséchée fut utilisée pour l'analyse élémentaire; $31^{mg},4$ de la substance donnaient $69^{mg},9$ de CO^2 et $24^{mg},5$ de H^2O. Calculé pour $C^{16}H^{28}O^6$ (P. M., 316,21); C, 60,72; H, 8,92 pour 100. Trouvé : C, 60,71; H, 8,73 pour 100.

Eau de cristallisation, calculée pour un H^2O par molécule : 5,4 pour 100 alors que Fischer et Raske ont trouvé 4,54 pour 100. Les auteurs expliquaient cette divergence par l'hypothèse que leur substance s'était trouvée trop longtemps dans le dessiccateur. Mais nous avons trouvé que la substance fraîchement cristallisée dans l'eau avait, après dessiccation exclusive à l'air, presque la même teneur en eau : 4,35 et 4,25 pour 100. Même après dessiccation de la substance à l'air pendant une heure seulement, suivie d'un séjour dans une atmosphère saturée d'eau (à 20°), pendant quatre jours, nous avons trouvé une teneur en eau de 4,3 pour 100 (dessiccation dans le vide sur l'anhydride phosphorique à 138° jusqu'à poids constant).

2° *l-bornéolglucoside*. — Le *l*-bornéol utilisé a été caractérisé par son pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{3,00 \times 10}{0,8266 \times 0,9956} = - 36°,7 \quad \text{(alcool)},$$

l-bornéol-tétracétyl-glucoside : P. F. 118-119°,5 (corr.), suintement à 114°,5.

$$[\alpha]_D^{21} = -\frac{3,995 \times 1,1446}{0,892 \times 0,0974} = -52°,7 \text{ (benzène).}$$

Dosage des groupes acétylés 10^{cm^3} $(OH)^2Ba$ $n/10$ furent ajoutés à $0^g,0918$ dissous dans $2^{cm^3}.5$ d'alcool chaud. Après 19 heures, $14^{cm^3},95$ de $(OH)^2Ba$ $n/20$ furent neutralisés. Valeur calculée pour 4 groupes acétylés, 15,15.

l-bornéol-β-glucoside. — P. F. 135-136° (corr.) après suintement à 127°,5. Point de fusion du mélange des deux isomères : deux tiers de la substance lévogyre furent mélangés environ avec un tiers de son isomère dextrogyre P. F. 140-144° (suintement à partir de 135°).

Rotation spécifique du *l*-bornéol-β-glucoside :

$$[\alpha]_D^{24} = -\frac{3,77 \times 1,1382}{0,828 \times 0,09315} = +55°,6 \text{ (alcool à 95 pour 100).}$$

Analyse : Substance (desséchée à 100° sur P^2O^5 et dans le vide) ; $31^{mg},1$ ont fourni $69^{mg},5$ de CO^2 et $24^{mg},0$ de H^2O.

Calculé pour $C^{16}H^{28}O^6$ (P. M. 216,21) C 60,72, H 8,92 pour 100; Trouvé C 60,95; H 8,63 pour 100.

Teneur en eau de la substance séchée à l'air : 4,45 pour 100. Calculé pour un H^2O de cristallisation par molécule de glucoside 5,4 pour 100.

Nous avons donc trouvé pour les deux isomères du bornéol glucoside, comme Fischer et Raske pour l'un de ces isomères, un déficit en ce qui concerne l'eau de cristallisation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques modes d'hydrolyse de benzaldoximes N substituées.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

En vue d'une étude spectrale et chimique de cétoximes mixtes N substituées, j'ai tenté de les obtenir par oxydation des hydroxylamines N substituées, elles-mêmes préparées par condensation des arylaldoximes N substituées et des organomagnésiens mixtes (1). Mais l'oxydation fournit des benzaldoximes selon le schéma

$$\text{(I)} \quad \underset{\text{(A)}}{Ar.CH(R).N(OH).CH^2.C^6H^5} \rightarrow \underset{\text{(B)}}{Ar.CH(R).N(:O):CH.C^6H^5}.$$

(1) *Atti Acad. Lincei,* 5e série, **20**, I, 1911, p. 549, et Alessandri, *Atti Acad. Lincei,* 5e série, **23**, II, 1914, p. 132 et 221.

L'hydrolyse chlorhydrique des corps de formule (B) se fait, suivant la nature du radical Ar, selon les schémas (II) et (III) :

(II) $Ar.CH(R).N(:O):CH.C^6H^5 + \xrightarrow{H^2O(ClH)} Ar.CH(R).NH.OH + C^6H^5CHO;$

(III) $Ar.CH(R).N(:O)CH.C^6H^5 + \xrightarrow{H^2O(ClH)} Ar.CH(R).OH + NH^2.OH + C^6H^5.CHO.$

La réaction (II) est la réaction normale. La réaction (III) par contre ne peut s'expliquer que si l'on admet une transposition intramoléculaire, précédant l'hydrolyse, des oximes N-substituées en O-substituées. Une telle transposition a été déjà observée dans le cas de quelques benzaldoximes N diarylméthylées, obtenues par une autre méthode (2).

Dans la présente Note je décrirai quelques-uns des résultats que j'ai obtenus au cours de cette étude.

La N-benzylbenzaldoxime traitée par le $C^2H^5.MgBr$ donne la N-[α-phényl-propyl]-N-benzyl-hydroxylamine

$[C^6H^5.CH(C^2H^5).N(OH).CH^2.C^6H^5]$ P. F. 99°

(phénylurée P. F. 155°; chlorhydrate 180°). Cette hydroxylamine substituée fournit, par oxydation, la N-[α-phényl-propyl]-benzaldoxime

$[C^6H^5.CH(C^2H^5).N(:O):CH.C^6H^5]$ P. F. 116°.

En hydrolysant cette oxime par ClH conc. on obtient la N-[α-phényl-propyl]-hydroxylamine

$[C^6H^5.CH(C^2H^5).NH.OH]$ P. F. 75°

(Chlorhydrate 135°) et du benzaldéhyde.

A ma connaissance les alcoylhydroxylamines du type

Ar.CH(R).NH.OH (avec R=Alcoyl)

n'étaient pas encore connues.

Je dois noter que, avec la N-[α-4-méthylphényl-propyl]-benzaldoxime $[p\text{-}CH^3.C^6.H^4.CH(C^2H^5).N(:O):CH.C^6H^5]$. P. F. 112°, préparée par le procédé précédent, on obtient également par hydrolyse du benzaldéhyde et de la N-[α-4-méthylphényl-propyl]-hydroxylamine

$[p\text{-}CH^3.C^6H^4.CH(C^2H^5).NH.OH]$. P. F. 82°. (Chlorhydrate P. F. 132°).

---

(2) MARTYNOFF, *Ann. de Chim.*, 2e série, 7, 1937, p. 456.

En condensant le $C^2H^5.MgBr$ avec la N-benzyl-anisaldoxime, on obtient la N-[4-méthoxyphényl-propyl]-N-benzyl-hydroxylamine

$$[p\text{-}CH^3O.C^6H^4.CH(C^2H^5).N(OH).CH^2C^6H^5). \text{ P. F. } 78^\circ.$$

En oxydant cette hydroxylamine, on obtient la N-[4-méthoxyphényl-propyl]-benzaldoxime (p-$CH^3O.C^6H^4.CH(C^2H^5).N(:O):CHC^6H^5$. P. F. 88° et 97°.

Cette oxime, hydrolysée, fournit du benzaldéhyde, de l'hydroxylamine et de l'anéthol. On peut interpréter la formation de l'anéthol en admettant une déshydratation de l'éthyl-[4-méthoxyphényl]-carbinol instable dans les conditions opératoires.

Il est aussi à signaler que la condensation de la N-benzyl-anisaldoxime avec le $C^6H^5.MgBr$, ou celle de la N-benzyl-benzaldoxime avec le p-$CH^3OC^6H^4.MgBr$ fournissent la N-4-méthoxybenzhydryl-N-benzyl-hydroxylamine[p-$CH^3O.C^6H^4.CH(C^6H^5).N(OH).CH^2.C^6H^5$]P. F. 108° (chlorhydrate P. F. 190°). Par oxydation, cette hydroxylamine donne la N-4-méthoxybenzhydryl-benzaldoxime

$$[p\text{-}CH^3O.C^6H^4.CH(C^6H^5),N(:O):CH.C^6H^5]$$

P. F. 160°. Ce produit est identique à celui qu'on obtient par action du $C^6H^5.CH^2Cl$ sur la 4-méthoxybenzophénone-oxime sodée et se comporte vis-à-vis de l'hydrolyse chlorhydrique anormalement ([3]).

Toutes les réactions précédemment décrites s'effectuent avec d'excellents rendements.

En résumé, les présentes recherches, ainsi que celles qui ont été poursuivies antérieurement par Alessandri, montrent que dans tous les cas où le radical aromatique ne contient aucun groupe négatif l'hydrolyse conduit à la réaction normale (II) : on peut dès lors admettre que la transposition qui s'effectue pendant l'hydrolyse suivant (III) est due à la présence du groupe OCH^3. Je poursuis actuellement des recherches en vue d'étudier si d'autres groupes négatifs exercent une même influence.

([3]) MARTINOFF, *Ann. de Chimie*, 2e série, 7, 1937, p. 470.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les carbures, dérivés halogénés, éthers et esters correspondant au tétrahydroionol.* Note de M. **Jean Kandel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Avec MM. L. Palfray et S. Sabetay (¹), nous avons décrit les composés que l'on obtient par hydrogénation catalytique, sous pression, de l'α-ionone.

Ayant étendu cette étude à la β-ionone, nous exposerons ici, non seulement les conditions d'hydrogénation qui conduisent au même terme, c'est-à-dire au tétrahydroionol, mais encore celles qui permettent d'aboutir, par déshydratation et hydrogénation, au carbure saturé correspondant. Nous décrirons ensuite un certain nombre de dérivés obtenus à partir du tétrahydroionol.

Sous une pression initiale de 150^{kg}, l'hydrogénation de la β-ionone, en présence de nickel, commence dès la température ordinaire et l'absorption est d'environ 1^{mol} d'hydrogène. Dès 50°, l'absorption devient très rapide et l'on distingue très bien deux paliers successifs qui correspondent à la fixation de la deuxième, puis de la troisième molécule d'hydrogène. Mais la saturation n'est vraiment totale que si l'on maintient la température à 230°-240° pendant environ 1 heure. L'opération demande 1 heure et demie au maximum.

Nous obtenons ainsi un produit entièrement hydrogéné, et une simple distillation nous fournit, avec un rendement quantitatif, un corps pur, le *tétrahydroionol*, identique à celui qu'on avait obtenu par hydrogénation de l'α-ionone, ce qui a conduit dans les préparations ultérieures, à prendre comme matière première l'ionone brut de synthèse, c'est-à-dire le mélange de α et β-ionones.

A partir de ce tétrahydroionol, nous avons préparé les carbures correspondants, puis divers dérivés halogénés, éthers et esters, décrits dans les tableaux ci-après.

Carbures. — Si au lieu de maintenir la température d'hydrogénation à 240°, où le tétrahydroionol est stable, on chauffe jusqu'à 290°, il se fait une déshydratation rapide, signalée par une brusque élévation de pression, puis, de nouveau, il y a absorption d'hydrogène et l'on aboutit au carbure

(¹) L. Palfray, S. Sabetay et J. Kandel, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1376.

saturé $C^{13}H^{26}$. Si l'on accepte que le nom *d'ionane* soit attribué au carbure non saturé $C^{13}H^{22}$ de Kishner [2], notre carbure sera le tétrahydroionane : c'est en réalité le *triméthyl-*1.3.3*-butyl-*2*-cyclohexane.*

D'autre part, en traitant le tétrahydroionol par SO^4NaH, on obtient le carbure non saturé correspondant $C^{13}H^{24}$, le *dihydroionane.*

$C^{13}H^{24}$	$Eb_{16,5}$ 98°,5;	$n_D^{22}=1,4651$;	$d_4^{22}=0,8371$;	RM_D calc. 59,56;	tr. 59,46
$C^{13}H^{26}$	Eb_{14} 95-96°;	$n_D^{19}=1,4542$;	$d_4^{19}=0,8257$;	RM_D calc. 60,03;	tr. 59,71

Dérivés halogénés. — A partir du tétrahydroionol, on a obtenu le dérivé chloré par action directe, à 100°, pendant 7 heures, de ClH saturé à 0°, le dérivé bromé, par BrH fumant, dans les mêmes conditions, le dérivé iodé, par l'iode en présence de phosphore rouge. Ces dérivés possèdent les constantes suivantes :

$C^{13}H^{25}Cl$	Eb_{17} 128°-128°,5;	$n_D^{23,5}=1,4708$;	$D_4^{23,5}=0,9321$;	R_D calc. 64,90;	tr. 64,89
$C^{13}H^{25}Br$	Eb_{16} 138°,5-139°;	$n_D^{23,5}=1,4862$;	$D_4^{23,5}=1,1030$;	R_D calc. 67,80;	tr. 67,94
$C^{13}H^{25}I$	Eb_{14} 151°,5-152°;	$n_D^{19}=1,5151$;	$D_4^{19}=1,2060$;	R_D calc. 72,85;	tr. 73,35

Éthers-oxydes. — Les éthers méthylique, éthylique et isopropylique ont été préparés par action de l'iodure d'alcoyle correspondant sur l'alcoolate, obtenu lui-même en traitant le tétrahydroionol par Na en poudre, au sein du toluène maintenu un peu au-dessous de 100°. La chlorométhyline a été préparée, comme d'ordinaire, par action de ClH sec à 0° sur le mélange de trioxyméthylène et de tétrahydroionol. Enfin les éthers propylique et isobutylique ont été obtenus par action des magnésiens éthylique et isopropylique sur la chlorométhyline.

$C^{14}H^{28}O$	$Eb_{13,5}$ 118°;	$n_D^{17}=1,4590$;	$D_4^{17}=0,8783$;	RM_D calc. 66,29;	tr. 65,99
$C^{15}H^{30}O$	Eb_{13} 123°,5;	$n_D^{17}=1,4564$;	$D_4^{17}=0,8696$;	RM_D calc. 70,91;	tr. 70,70
$C^{16}H^{32}O$	Eb_{15} 131°-132°;	$n_D^{19}=1,4562$;	$D_4^{19}=0,8629$;	RM_D calc. 75,53;	tr. 75,63
$C^{14}H^{27}OCl$	Eb_{15} 150°-151°;	$n_D^{24}=1,4703$;	$D_4^{24}=0,9665$;	RM_D calc. 71,35;	tr. 71,18
$C^{16}H^{32}O$	Eb_{14} 133°-134°;	$n_D^{17,4}=1,4613$;	$D_4^{17,4}=0,8757$;	RM_D calc. 75,53;	tr. 75,25
$C^{17}H^{34}O$	Eb_{15} 142°-143°;	$n_D^{24}=1,4551$;	$D_4^{24}=0,8617$;	RM_D calc. 80,14;	tr. 79,99

Esters. — Cette classe de dérivés nous intéressait particulièrement car, outre l'odeur que certains pouvaient posséder, d'autres devaient être solides, aptes par conséquent à l'identification et à la purification du tétrahydroionol. Le formiate a été préparé au moyen du mélange acéto-

---

(2) *Chemisches Centralblatt*, 83, 1912, I, p. 1622.

formique, le phtalate au moyen de l'anhydride phtalique en présence de pyridine, les autres par action du chlorure d'acide correspondant en présence de pyridine.

Formiate	Eb_{15}	134°-134°,5;	n_D^{18} = 1,4600;	D_4^{18} = 0,9373;	R_D calc. 66,30;	tr. 66,04
Acétate (²)	$Eb_{15,5}$	141°,5-142°;	n_D^{18} = 1,4575;	D_4^{18} = 0,9271;	R_D calc. 70,92;	tr. 70,57
Propionate	$Eb_{15,5}$	151°,5-152°;	n_D^{22} = 1,4560;	D_4^{22} = 0,9191;	R_D calc. 75,54;	tr. 75,12
Benzoate	Eb_{13}	210°,5-211°;	$n_D^{20,5}$ = 1,5060;	$D_4^{20,5}$ = 0,9900;	R_D calc. 90,41;	tr. 90,63

Phtalate acide F. 79°; Allophanate F. 164°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des substances à effet hormonique femelle. Synthèse de l'oxo-2 tétrahydro-6, 7, 8, 9, benzo-4, 5 acénaphthène.* Note de M. **Joseph Hoch**, présentée par M. Marcel Delépine.

On connaît l'importance des hormones sexuelles. De nombreuses recherches sont poursuivies depuis quelques années, soit en vue de leur synthèse, soit en vue de préparer des composés qui, tout en ayant une structure plus ou moins différente, possèdent une action physiologique semblable. Jusqu'ici les produits actifs obtenus ont un effet oestrogène plus faible que les hormones femelles naturelles.

Dans la présente Note, je décrirai les recherches que j'ai effectuées dans ce domaine.

Parmi les nombreux corps possibles auxquels on pouvait supposer de telles propriétés physiologiques, j'ai entrepris la synthèse de l'oxo-2, tétrahydro-6, 7, 8, 9, benzo-4, 5 acénapthène (IX) (et celles de ses dérivés oxhydrylés phénoliques). Ce composé, dont la constitution présente beaucoup d'analogies avec celle de l'équilenine, une des follicule-hormones, était inconnu jusqu'à ce jour. Le test Allain-Doisy (effectué par Mlle J. Lévy) a montré que cette substance, administrée à des souris femelles castrées, produit un effet hormonique femelle, qui est environ 1/58e de celui de la folliculine.

La succession des réactions, qui m'a permis de réaliser cette synthèse, peut être résumée par le schéma

---

(²) A. Skita le décrit sommairement, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 48, 1915, p. 1496.

$C^{10}H^7—CH^2—CH^2Br$ (I). $C^{10}H^7—CH^2—CH^2—CH(COOC^2H^5)^2$ (II). $C^{10}H^7—CH^2—CH^2—CH(COOH)^2$ (III).

(IV). (V). (VI).

(VII). (VIII). (IX).

(X). (XI).

Le β-(1-naphtyl)-éthylmalonate d'éthyle (II) P. E. 200-202° s. 2^{mm} a été obtenu par action du bromure de (1-naphtyl)-éthyle (I) sur le malonate d'éthyle sodé. L'acide β-(1-naphtyl)-éthylmalonique (III) P. F. 159°, par saponification de II, au moyen de KOH alcoolique. L'acide γ-(1-naphtyl)-butyrique (IV) P. F. 107-108°, par fusion et distillation de III. La tétanthrénone (V) P. F. 98°, par cyclisation de IV, au moyen de $SnCl^4$ (Rt. = 70-75 pour 100). Le dihydro-3.4-phénanthryl-1-acétate d'éthyle (VI) P. E. 238-241° s. 12^{mm}, par action de $BrCH^2COOC^2H^5$ sur V, en présence de Zn au sein du benzène. L'oxyéther formé primairement perd H^2O à la distillation. Le tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1-acétate d'éthyle (VII) par hydrogénation de VI, en présence de noir de Pt. L'acide tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1-acétique (VIII) P. F. 134°, par saponification de VII, par KOH alcoolique. L'oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9, b enzo-4.5-acénaphtène (IX) P. F. 112°, cristaux jaune clair, semi-carbazone P. F. 240-242°, par cyclisation du chlorure de VIII, par le Cl^3Al au sein du benzène à 0°.

J'ai tenté également de préparer ce même composé non hydrogène, mais jusqu'à présent ces essais sont restés sans résultats. L'acide phénanthryl-1-acétique (XI) P. F. 189-190° employé dans ce but a été préparé par déshydrogénation de l'acide dihydro-3.4-phénanthryl-1-acétique (X_1) P. F. 147° (obtenu par saponification de VI) au moyen du soufre à 180-200°. Le rendement est mauvais par suite d'une décarboxylation simultanée et formation de méthyl-1-phénanthrène P. F. 119°, picrate P. F. 135°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation par l'anhydride sélénieux du cyclohexène et des nonènes* 3 *et* 4. Note de M. **André Guillemonat**, présentée par M. Robert Lespieau.

J'ai étudié [1] l'oxydation par l'anhydride sélénieux de carbures éthyléniques dont un carbone doublement lié est complètement substitué. L'oxydation est également possible avec des carbures de structure différente; j'ai en effet oxydé par l'anhydride sélénieux en milieu acétique le cyclohexène et les nonènes 3 et 4. Les rendements sont de 20 pour 100 pour le cylohexène et de 13 à 15 pour 100 pour les nonènes.

L'oxydation porte toujours sur un carbone en α de la double liaison. Dans le cas du cyclohexène, par suite de la symétrie de la molécule, on n'obtient qu'un seul corps, l'acétate de cyclohexényle, que j'ai caractérisé.

L'oxydation des nonènes ne m'a pas permis d'isoler des nonénols purs vraisemblablement parce que les deux groupes CH^2 en α de la double liaison sont attaqués.

Partie expérimentale. — Le mode opératoire est le même que précédemment [1], les corps obtenus sont :

Acétate de cyclohexényle Eb_{8mm} : 62°; $D_4^{21} = 1,001$; $n_D^{21} = 1,460$; RM 38,4; Th 38,1.

Spectre Raman. — 207 (bf); 254 (f); 271 (m); 301 (m); 372 (bf); 416 (f); 464 (af); 493 (af); 551 (af); 564 (f); 630 (aF); 732 (bf); 805 (f); 820 (af); 832 (aF); 857 (f); 888 (af); 910 (m); 1060 (baF); 1099 (m); 1145 (f); 1198 (f); 1220 (F); 1234 (aF); 1255 (m); 1328-1350 (bm); 1399 (af); 1434-1454 (baF); 1652 (F); 1733 (bm); 2839 (m); 2871 (baF); 2917 (baF); 2942 (bF); 2995 (baf); 3072 (baF).

---

(1) A. Guillemonat, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1416, et 201, 1935, p. 904.

Criegee ([2]) indique pour ce corps Eb_{12mm} : 68-71°; $D^{20} = 1,001$.

Cyclohexène 1 ol 3, obtenu par saponification du précédent. Eb_{16mm} 67°; $D_4^{23} = 0,9865$; $n_D^{23} = 1,4860$; RM 28,57; Th 28,76; phényluréthane F. 107°.

Spectre Raman. — 263 (bf); 306 (bf); 445 (f); 478 (btf); 562 (f); 623 (f); 671 (f); 698 (f); 715 (bF); 845 (f); 864 (f); 965 (bF) 1056 (bF); 1089 (f); 1219 (F); 1233 (bm); 1254 (bf); 1345 (tf); 1397 (tf); 1434 (F); 1454 (m); 1650 (F).

Willstätter et Sonnenfeld ([3]) indiquent : Eb_{760mm} 164°; $D^{15} = 0,9923$; phényluréthane F. 107°.

Cyclohexène 1 one 3, obtenue par oxydation chromique du précédent. Eb_{16mm} 67-69°; $D_4^{24} = 0,976$; $n_D^{24} = 1,4741$; RM 27,6; Th 27,25; semicarbazone F. 161°. Kötz et Grethe ([4]) indiquent : Eb_{14mm} 63°; $D^{18} = 0,9868$; $n^{18} = 1,4791$; semicarbazone F. 161°.

Spectre Raman. — 253 (tf); 274 (tf); 307 (f); 463 (m); 490 (f); 627 (f); 707 (m); 735 (f); 759 (m); 826 (f); 859 (m); 977 (m); 1055 (F); 1100 (f); 1142 (F); 1212 (F); 1233 (m); 1257 (f); 1390 (m); 1429 (bF); 1455 (m); 1618 (TF); 1672 (btF); 2881 (m); 2951 (bm); 3039 (bf).

L'abaissement des fréquences C = C (1618) et C = O (1672) confirme la conjugaison des deux doubles liaisons ([5]).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Schéma structural de la proustite et de la pyrargyrite.* Note ([1]) de M. **Raymond Hocart**, transmise par M. Pierre Weiss.

On sait que la proustite et la pyrargyrite sont nettement apparentées à la calcite par la morphologie et les clivages. Il était intéressant de comparer les structures atomiques de ces espèces.

J'ai soumis des cristaux de proustite (Jachymov) et de pyrargyrite (Freiberg) aux méthodes usuelles de l'étude par les rayons X.

La méthode du cristal oscillant appliquée à diverses rangées et la méthode

([2]) Criegee, *Liebigs Annal.*, 482, 1930, p. 285.

([3]) *Ber. d. Chem. Ges.*, 46, 1913, p. 2957.

([4]) *J. f. Prakt. Chem.*, 80, 1909, p. 499.

([5]) Cf. Piaux, *Thèse*, Paris, 1935, p. 65.

([1]) Séance du 21 juin 1937.

des poudres ont donné les résultats suivants, avec une précision au moins égale à 0,5 pour 100, pour les paramètres absolus :

Proustite	[111] (axe c) = 8,69 Å		[10$\bar{1}$] (axe a) = 10,80 Å	
Pyrargyrite	[111] »	= 8,72 Å	[10$\bar{1}$] »	= 11,03 Å

Le réseau est rhomboédrique; l'arête de la maille-période a pour paramètre : Proustite [100] = 6,88 Å. Pyrargyrite [100] = 7,0 Å. Cette maille contient $2\,AsS^3Ag^3$ ou $2\,SbS^3Ag^3$ (densités Dana : 5,57 et 5,85), l'écart au coefficient 2 étant inférieur (pr.) ou égal (pyr.) à 0,5 pour 100.

Le groupe de recouvrements le plus probable, d'après l'examen des intensités, est $C_{3v}^6 - R3c$.

Pour déterminer la structure de la proustite j'ai admis, comme hypothèse de travail, la validité d'emploi des rayons atomiques donnés par Pauling et Huggins (2). J'ai cherché à localiser les atomes As (nécessairement placés sur l'axe ternaire) de façon que, dans le groupement non plan AsS^3, les liaisons As — S soient orientées comme les hauteurs d'un tétraèdre; chaque atome Ag est alors entouré de 4 atomes S plus proches de lui que tous les autres. (Ce schéma est nettement différent de celui donné par Gossner et Mussgnug dans l'hypothèse des ions) (3).

Dans l'essai le plus satisfaisant, les coordonnées numériques des atomes dans la maille sont les suivantes :

	As.	S.	Ag.
x	0,0852	0,806	0,633
y	0,0852	0,194	0,5
z	0,0852	0	0

La distance moyenne de 1^{at} Ag à ses quatre voisins S est 2,68 Å (aucune valeur particulière ne s'écarte de cette moyenne de plus de 0,04 Å); cette valeur moyenne est peu supérieure à la somme des rayons S et Ag, 2,57 Å.

L'accord des intensités observées et des intensités calculées à partir de cette représentation est acceptable, sauf pour la réflexion (200) qui est expérimentalement faible.

Si le même arrangement atomique est adopté pour la pyrargyrite (l'analogie des diagrammes de poudres est en effet très grande), les

(2) *Zeitsch. f. Krist.*, 87, 1934, p. 218.
(3) *Centralblatt für Mineralogie*, Abt. A, 1928, p. 65.

coordonnées numériques des atomes S et Sb sont :

	Sb.	S.
x	0,0917	0,795
y	0,0917	0,205
z	0,0917	0

En attribuant aux atomes Ag les *mêmes* coordonnées que dans le cas de la proustite, la distance moyenne de 1 at Ag à ses quatre proches voisins S est égale à 2,68 Å comme dans la proustite (les écarts individuels n'atteignent pas 0,1 Å).

Pour se représenter les positions relatives des atomes ou groupes d'atomes, on peut dire que les groupements AsS^3 ou SbS^3 sont voisins des sommets et du centre du rhomboèdre $p(100)$, les atomes Ag étant proches des centres des faces et des milieux des arêtes. A ce point de vue, la distribution offre une analogie sommaire avec celle des CO^3 et Ca dans le rhomboèdre $p(100)$, maille multiple, de la calcite.

Pour ce qui est des clivages il y a lieu de faire une remarque intéressante : si l'on recherche dans chaque famille de plans structuraux de la proustite et de la pyrargyrite, les espacements les plus grands, on trouve que l'espacement maximum est celui de deux plans structuraux $p(100)$; vient ensuite l'espacement de deux plans structuraux $b^1(110)$. Ce sont précisément les directions de clivage, comme dans la calcite.

PÉTROGRAPHIE. — *Étude minéralogique comparée des sédiments arénacés du Bassin de Paris*. Note [1] de M. **André Vatan**, présentée par M. Lucien Cayeux.

La sédimentation, dans le Bassin de Paris, est caractérisée pendant le Tertiaire, par l'abondance des niveaux sableux. L'étude de la composition minéralogique des sables est susceptible d'indiquer l'origine du matériel, l'existence et le sens des courants, les conditions de dépôt.

Cette étude minéralogique est plus particulièrement celle des *minéraux lourds*, c'est-à-dire celle des minéraux de densité supérieure à 2,9 (la densité du bromoforme utilisé en minéralogie pour les séparations). Nous avons étudié la plupart des niveaux sableux allant du Crétacé inférieur aux alluvions actuelles.

(1) Séance du 21 juin 1937.

Albien. — L'Albien, dans le Bassin de Paris méridional, correspond assez bien à un cycle de sédimentation. A des argiles rouges continentales, représentant le Barrémien, succède la trilogie : sables verts, argiles de Myennes, sables de la Puisaye. Dans le Berry les sables verts sont des sables grossiers, présentant des marques éoliennes et riches en glauconie. Ils sont caractérisés par les minéraux suivants : staurotide très abondante, andalousite et tourmaline abondantes, disthène, zircon, rutile, sillimanite, plus rares, l'anatase, la brookite, le leucoxène, rares. C'est un cortège métamorphique caractéristique. Les sables de la Puisaye sont plus fins, mieux calibrés. Ils contiennent les mêmes minéraux, mais en proportions différentes (en plus la hornblende). C'est toujours un cortège métamorphique avec abondance de zircon et de disthène.

Cénomanien. — (Sables de Vierzon). Tourmaline assez abondante, disthène, staurotide, zircon.

Thanétien. — L'étude minéralogique permet de distinguer assez facilement deux bassins secondaires : Bassin anglo-belge et du Nord de la France ; Bassin de Paris proprement dit. Bassin septentrional : glauconie très abondante, zircon très abondant, hornblende verte, épidote, tourmaline, staurotide, andalousite, grenat, rutile, chlorite, disthène, sphène, brookite, anatase. Origine métamorphique, mais avec des apports d'origine éruptive. Bassin de Paris : glauconie moins abondante, disthène et andalousite abondante, rareté ou absence de brookite et de hornblende, zircon assez rare en général. Par la différence de composition qualitative entre les deux bassins, une origine nordique est exclue pour le Thanétien parisien. Nous verrons plus loin que les voies orientales et méridionales sont également fermées par la présence du disthène. Un courant d'Ouest paraît donc probable.

Sparnacien. — Le Sparnacien représenté par des sables grossiers souvent argileux, parfois agglomérés en grès, est caractérisé par le zircon et le rutile abondants, la tourmaline, l'amphibole, le sphène. Peu ou pas de minéraux de roches métamorphiques. Ce sont des *sables granitiques*.

Pour les étages suivants : Yprésien, Lutétien, Bartonien, nous avons fait une étude moins détaillée. Là encore, la roche mère est métamorphique.

Stampien. — Il y a en moyenne grande homogénéité dans la composition minéralogique des dépôts stampiens, tant dans le sens vertical que latéralement. Les minéraux lourds sont des minéraux de métamorphisme : staurotide, andalousite, disthène (le grenat est à peu près localisé à un seul gisement), associés à la tourmaline en proportions variables, au zircon et au

rutile, entre eux dans un rapport assez constant, avec en proportions plus faibles la hornblende, l'anatase, la brookite, l'épidote, la monazite.

Vindobonien (Sables de la Sologne). — Staurotide, andalousite, tourmaline, zircon, assez abondants; rutile, sphène, anatase, brookite, sillimanite, monazite, disthène, rares.

Résultats. — Cette étude des minéraux lourds va nous permettre de tenter une reconstitution des grandes lignes de la sédimentatiom arénacée depuis le Crétacé inférieur dans le Bassin de Paris.

Il faut souligner d'abord la prédominance du matériel métamorphique sur le matériel d'origine éruptive. On est frappé par la parenté de la plus grande partie de ces sédiments. Il n'y a de variations importantes qu'au point de vue quantitatif. Parmi les minéraux métamorphiques, le disthène est sans contredit le plus instructif. Le disthène est en effet inconnu dans les Vosges. Il est peu abondant dans le Massif central (les alluvions de la Loire en renferment très peu). Il semble d'origine armoricaine. Les mers, qui à plusieurs reprises ont déposé des sables dans le Bassin de Paris, communiquaient avec l'Atlantique; des courants d'Ouest en Est longeaient les côtes bretonnes. Ces conditions se sont répétées à l'Albien, au Cénomanien, au Thanétien, à l'Yprésien, au Lutétien, au Bartonien, au Stampien. Il est remarquable que des conditions presque analogues régnaient dans la mer de la craie; le disthène entrait dans le Bassin de Paris par un courant du Sud-Ouest ([1]). Le Sparnacien présente des conditions plus spéciales; des fleuves descendaient du Massif central, chargés de débris granitiques. Les Sables de Sologne et les dépôts postérieurs indiquent une érosion plus avancée du socle cristallin du centre de la France.

GÉOLOGIE. — *Analyse pollinique et position stratigraphique des lignites quaternaires de la région de Chambéry.* Note ([1]) de MM. **J. Gourc** et **Franck Bourdier**.

Ces lignites, semblables aux *charbons feuilletés* du Quaternaire suisse, sont d'anciennes tourbes comprimées et rendues schisteuses par la pression des derniers glaciers quaternaires. Ils reposent, à quelques dizaines de

---

([1]) L. Cayeux, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, 1916, p. 299.

([1]) Séance du 28 juin 1937.

mètres au-dessus du talweg actuel, sur des sables et argiles finement lités déposés, très probablement, dans un lac de retrait glaciaire ([2]).

L'un de nous (J. G.) a appliqué à ces lignites, qui contiennent, par gramme, 40 à 70000 grains de pollen, souvent altérés, les méthodes modernes d'analyse pollinique ([3]).

Les résultats les plus caractéristiques, fournis par le gisement de *Sonnaz*, sont résumés dans le tableau ci-dessous, dont la première ligne donne les hauteurs des échantillons successifs au-dessus de la base de la couche de lignite; les lignes suivantes indiquent, pour chacun de ces échantillons, les pourcentages des grains de pollen de chaque genre.

Niveau (en cm)..	30.	70.	90.	110.	130.	150.	180.	200.	220.	240.
Pinus..........	12	21	54	64	48	53	55	62	64	57
Alnus..........	45	–	5	7	9	2	6	4	1	–
Picea..........	39	–	23	18	37	41	28	31	30	35
Abies..........	3	–	2	–	2	4	10	3	4	7
Betula ([4])....	–	79	1	3	–	–	–	–	–	–
Tilia..........	1	–	14	8	4	1	1	1	1	1
Corylus........	–	–	1	2	3	–	–	–	–	–

Dans les lignites de *La Flachère*, entre Chambéry et Grenoble, nous avons observé, avec l'Epicea et le Pin dominants, une légère poussée du Tilleul et du Noisetier comme dans les couches moyennes de Sonnaz. Dans ceux du *Chapitre*, qui doivent correspondre à la base du gisement de Sonnaz, l'Aulne est spécifiquement déterminable (*A. glutinosa*) et les spores de Fougères sont abondantes (*Osmunda*, *Polypodium* : 14 pour 100). Partout on trouve des pollens de Graminées, de Cypéracées et surtout de Composées.

Au point de vue *climatique*, l'abondance relative du Tilleul et de l'Aulne à la base des lignites indique un climat redevenu tempéré et humide, donc franchement *interglaciaire*, tandis que les couches supérieures montrent, par la prédominance presque exclusive du Pin et de l'Epicea, un abaissement prononcé de la température, accompagné d'une sécheresse notable ([5]).

([2]) F. Bourdier, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 997.

([3]) J. Gourc, *La méthode pollenanalytique et son application à l'étude des temps postglaciaires : Analyse du marais des Échets* (*Ain*) (*Les Études rhodaniennes*, **12**, 1936, p. 63-81).

([4]) Le Bouleau du niveau 70 a dû croître sur la tourbière, car ses grains de pollen sont souvent agglomérés comme s'ils provenaient de chatons mâles tombés sur la tourbière elle-même.

([5]) Vivien, en 1895, avait signalé dans ces lignites *Buxus sempervirens*, indiquant un climat au moins aussi chaud qu'actuellement, et *Pinus montana*, ne vivant actuellement qu'aux altitudes élevées; leur présence s'explique par les variations de climat que nous indiquons.

C'est certainement de cette dernière période que datent les limons loessoïdes surmontant les argiles litées d'Eybens près Grenoble et interstratifiés avec des coulées d'éboulis descendues par solifluxion.

Au-dessus des lignites, une assise épaisse de galets roulés, peu volumineux et bien stratifiés, s'élève par endroits à 60^m et plus au-dessus du talweg actuel; elle est ravinée par des dépôts fluvioglaciaires à gros blocs arrondis et par les *moraines* du retrait wurmien. Cette assise bien stratifiée correspond probablement aux alluvions dites de progression wurmienne dans la vallée du Drac et aux alluvions préwurmiennes de la vallée du Rhône entre Bellegarde et Seyssel ([6]).

L'un de nous (F. B., *loc. cit.*, 1935) a déjà montré que nos lignites ne dataient pas, comme on le croyait, d'une hypothétique interstade Wurm-Néowurm, mais d'un des *interglaciaires antéwurmiens*. Nous espérons pouvoir préciser la place de cet interglaciaire dans la chronologie des industries préhistoriques, lorsque nos recherches en cours dans la basse Isère ([7]) seront plus complètes. Ces recherches nous ont déjà montré deux séries distinctes de limons loessoïdes qui seraient comparables à ceux d'Eybens. Les uns, qui semblent appartenir à un groupe de dépôts sans doute en partie contemporain des sables à industrie *clactonienne* de Curson, sont situés à la base de hautes terrasses fluviatiles surmontées de cônes fluvioglaciaires; les autres limons, qui recouvrent ces cônes, doivent être certainement rattachés aux limons qui, à Mayoussière près de Vinay, surmontent une moraine altérée et ont fourni à l'un de nous un disque-nucleus que M. H. Breuil considère comme typiquement *moustérien*. Des silex taillés, recueillis par le regretté préhistorien H. Muller dans la grotte des Eugles, en plein massif de la Chartreuse, semblent bien également *moustériens* et de plus *interglaciaires* et ne seraient donc pas d'âge Azilien, comme on le croyait jusqu'à présent.

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution géologique de l'Adrar mauritanien.* Note ([1]) de M. **Théodore Monod.**

A l'extrémité occidentale du synclinal d'Araouan-Taoudeni, les falaises superposées de l'Adrar mauritanien fournissent une coupe de la partie

---

([6]) M. Gignoux et F. Bourdier, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 212 et 310.

([7]) F. Bourdier, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 279.

([1]) Séance du 28 juin 1937.

antécarbonifère de la série paléozoïque saharienne : sans attendre la description plus détaillée qui trouvera place dans un travail d'ensemble ultérieur, je crois utile d'énumérer dès maintenant les principaux niveaux que j'ai reconnus.

I. **Socle cristallin et métamorphique** [Archéen et Précambrien]. — La limite du socle et du Primaire, au nord de Char, paraît passer, avant de s'incurver franchement à l'Est, vers Tajalet Niaga, la Hofrat Tigueddi, Chibar, Tleha el Hamra, Haneik el Habara, Zemlet Lektota, Zemlet O. Dekhan ; les tables d'El Maoudat seraient des témoins de Primaire (Capitaine J. Laroque *in litt.*).

II. **Primaire.** — A. CAMBRO [?]-ORDOVICIEN. — *a. Complexe de base gréso-schisto-calcaire* [Cambrien, au moins *pro parte* ?].

1° *Grès verts* et grès variés, avec plusieurs niveaux de petits conglomérats : Hamdoun, Agueni. Choum, Char, etc.

2° Schistes et grès polychromes lités, souvent rouges violacés, à *pains à cacheter* ou à *pois*, calcaires, silex, jaspes, etc. : Azougui, Lemhaguen, Tajalet Niaga, etc.

3° Conglomérat et grès variés : couronnement de la falaise Azougui-Lemhaguen-Tajalet Niaga.

4° Calcaires bleus ou bruns à Stromatolithes : Atar, Amder, Ksar Torchane, Tengharada, pied de la falaise d'Adbeïnat, centre du Richat.

5° Schistes et grès polychromes lités, souvent rouge violacé, à *pains à cacheter* ou à *pois*, calcaires, silex, jaspes, etc., couches rouges du Dhar de Chinguetti, Hofrat Ouadane, etc.

b. Grès inférieurs [Ordovicien (*pro parte*) ?] :

6° *Grès du Dhar sensu stricto* ou *grès de Chinguetti* : Dhar d'Atar-Chinguetti-Sani, etc.

7° *Grès à colonnettes* ou *grès à Tigilittes*, à structure transverse, souvent feldspathiques, relativement tendres.

8° Grès siliceux compacts, se débitant volontiers en parallélépipèdes géants (*grès à corridors*) mêmes localités. Les psammites à *Lingula* doivent peut-être se placer à la limite des niveaux 7 et 8.

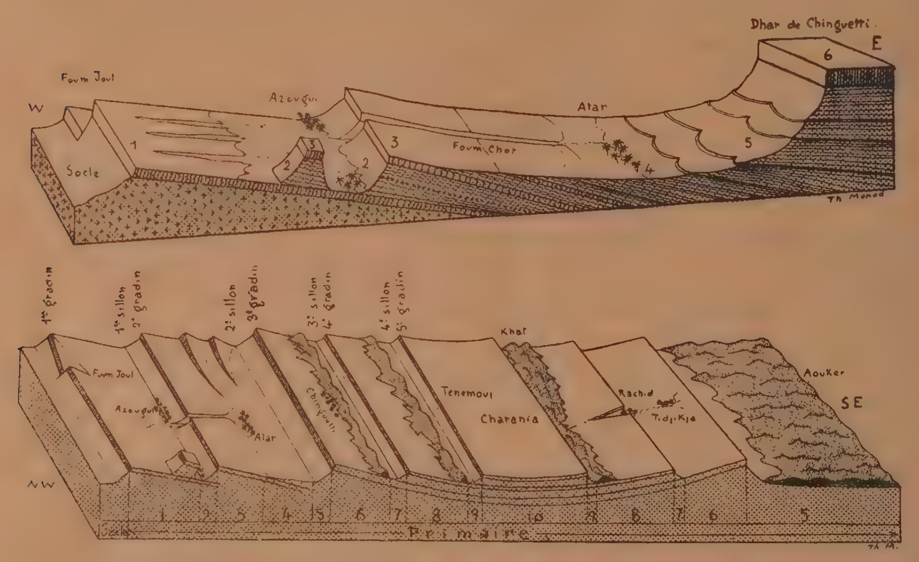
B. GOTHLANDIEN. — 9° Schistes et argiles papyracées à Graptolithes : Tamga, Iramach, Chig, Tenemouj, Charania, Legleia, etc.

C. DÉVONIEN. — 10° *Grès supérieurs* fossilifères : mêmes localités.

Le Carbonifère, dans l'Adrar, semble réduit au très petit affleurement du synclinal de l'Oued el Abid, au sud d'Hassi el Motleh.

L'ensemble de cette série épicontinentale, malgré l'existence de plusieurs

conglomérats, en particulier à divers niveaux du complexe de base, ne paraît pas présenter, au moins sur les points que j'ai visités, de discordances importantes capables de fournir des coupures stratigraphiques. La falaise d'Hamdoun (près de 500^{m} de dénivellation entre la palmeraie et le couronnement) en fournit une coupe s'étendant du socle éruptif à la base des grès inférieurs; c'est, en fait, la charnière d'un éventail, le point où les



En haut, coupe schématique, au niveau d'Atar, de la bordure occidentale de l'Adrar; *en bas*, schéma de la structure de l'Adrar-Tagant. Les chiffres correspondent aux niveaux énumérés dans le texte.

lames de celui-ci se trouvent encore directement superposées et à partir duquel elles vont, se séparant les unes des autres, diverger, en se propageant dès lors chacune pour son compte : les couches qui s'empilent ainsi dans le Dhar d'Hamdoun constitueront, au Nord et au Nord-Est, une fois échappées de la falaise commune, de très vastes affleurements, occupant une bande d'environ 150^{km} de large, au nord d'El Beyyed comme au sud de Chegga.

En l'absence à peu près totale de fossiles au-dessus du Gothlandien, la lithologie fournira seule des points de repère dans la base de la série primaire : il semble qu'à cet égard les *grès verts* tout à fait inférieurs, les *grès à colonnettes*, qui séparent les deux masses compactes des *grès inférieurs*, enfin le niveau à Stromatolithes se révèleront particulièrement précieux.

HYDROLOGIE. — *Persistance de la fluorescéine dans les terres. Influence des formations ferrugineuses.* Note de MM. **Alexandre Guillerd** et **Pierre Étrillard.**

L'un de nous opérant sur les gouffres de la Féclaz, ouverts dans l'Urgonien au nord de Chambéry, eut l'occasion de constater que la fluorescéine, présente à la dose de 1.10^{-11} (gramme par cm^3) dans certaines sources du territoire, ne pouvait être rapportée qu'à des projections de couleur faites 30 mois auparavant. Cette même constatation fut recherchée sur des sources issues des calcaires lutétiens du Provinois qui avaient été teintées antérieurement, à la faible vitesse de propagation de $0^{km},3$ par jour. La couleur y fut, en effet, retrouvée à la dose de 1.10^{-9}, et la plus récente projection de fluorescéine à laquelle elle pouvait être imputable remontait à 54 mois.

Les argiles, qui fixent les colorants basiques et dont les dépôts ténus tapissent les lithoclases, jouent sans doute un rôle dans cette rétention. Pour vérifier, au laboratoire, cette persistance, nous avons disposé une capacité en verre que l'on remplit de petits fragments de calcaires lutétiens. Ceux-ci laissaient entre eux un vide de 23 litres qui fut rempli par de l'eau chargée de 300^g de fluorescéine (¹). On maintint le contact 24 heures entre le matériau et la solution colorée; puis celle-ci fut vidangée; le calcaire qui ne gardait plus que sa couleur d'imprégnation fut alors arrosé, en pluie, à la partie supérieure de la capacité; celle-ci se remplissait toutes les 20 minutes, puis se vidait par siphonnement; ces éclusées étaient enregistrées électriquement. Le matériau était donc lavé quotidiennement par plus de $1^{m^3},5$ d'eau. Le dispositif a fonctionné 420 jours dont 300 de lavage, coupés de périodes d'arrêt. Il reçut ainsi 500^{m^3} d'eau de la distribution, à Ph neutre, sur laquelle on releva

	Concentration de la fluorescéine en gramme par cm^3 d'eau de lavage (²).
Au départ	1.10^{-2}
Après 5 jours de lavage	9.10^{-9}
Après 10 jours de lavage	9.10^{-10}
Du 30ᵉ au 100ᵉ jour	5.10^{-11}

(¹) Sel sodique.

(²) Mesurée à l'arc électrique, après concentration à l'éther.

Au 105e jour, on arrête l'écoulement pendant 5 jours. L'eau qui reste en contact avec le calcaire prend alors, à 1.10^{-8}, une charge de couleur 200 fois plus grande. Au cours des 315 jours qui vont suivre, l'eau de lavage ressortira progressivement à 5.10^{-12} environ. Les arrêts de l'écoulement portant sur des périodes de 10 à 30 jours ne feront plus remonter la concentration de la fluorescéine au delà de 5.10^{-9} (c'est-à-dire 1000 fois).

Mais si, à ce moment, on met le matériau calcaire en contact pendant 4 heures avec de l'eau à pH 5,2, on passe alors de 5.10^{-12} à 1.10^{-8}, c'est-à-dire que l'intensité de la couleur augmente de 2000 fois ou encore que l'eau acide provoque une décharge de fluorescéine deux fois plus grande que l'eau ordinaire.

Or, les exemples existent de réseaux de diaclase qui, alimentant les mêmes résurgences, sont susceptibles de recevoir d'une façon séparée ou concomittante des eaux sauvages, dont les pH sont très différents, suivant leur origine. C'est une autre cause à ajouter aux intumescences de couleur.

La longue persistance de la fluorescéine dans les terres se vérifie donc au laboratoire. De là, la nécessité de connaître l'état de coloration des émergences d'un bassin sourcier, avant toute nouvelle expérience. M. Diénert, pour d'autres raisons, en avait déjà souligné l'intérêt ([3]). On a souvent allégué que les eaux engouffrées chargées de fluorescéine en abordant, au cours de leur trajet souterrain, des formations ferrugineuses, s'y dépouillent de leur fluorescéine. En fait, nous avons eu des expériences négatives sur des circulations intéressant l'Hauterivien. Pour vérifier ce fait nous avons constitué une colonne filtrante de $3^m,50$ de hauteur, formée de sable additionné de 5 pour 100 de colcothar. 20^l d'eau à dessein faiblement colorée à 4.10^{-9} de fluorescéine ont repassé pendant 5 jours sur ce filtre, sans qu'on pût observer une atténuation de coloration dans l'eau filtrée. Cette expériences fut répétée avec du sulfure de fer et le même résultat fut observé.

On sait, d'autre part, que certaines eaux ferrugineuses, limpides à leur émission, se troublent progressivement à l'air, puis abandonnent un faible dépôt ocreux. On s'accorde à estimer que ce phénomène est dû à la résolution d'un hydrosol électropositif de fer. Nous avons pris de l'eau titrant 2^{mg} Fe pour 1000, et l'avons additionnée sur place de fluorescéine de façon à obtenir une solution colorée à 1.10^{-8}, puis on a abandonné l'eau à la floculation naturelle pendant 3 jours.

([3]) *Comptes rendus*, **166**, 1908, p. 1125.

Le dépôt ocreux d'hydrate ferrique étant séparé par centrifugation, on retrouve dans l'eau stabilisée la totalité de la fluorescéine introduite. Il semble bien que le fer ne puisse pas apporter de perturbations sérieuses dans les expériences de circulation souterraine, poursuivies à l'aide de la fluorescéine.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur la périodicité dans l'irrégularité de la rotation de la Terre.* Note de M. **Nicolas Stoyko**, présentée par M. Ernest Esclangon.

L'étude comparée des pendules de l'Observatoire de Paris (Pa) et des horloges à quartz de l'Institut Physico-Technique de Charlottenburg (Ch) nous a montré qu'il existe des irrégularités dans la rotation de la Terre [1]. Nous avons pu continuer notre travail en y introduisant l'étude des pendules de Washington (W) et en y ajoutant les résultats de l'année 1936-1937.

Les écarts de la moyenne des marches mensuelles des horloges par rapport à la marche linéaire calculée sont donnés pour chaque mois et pour chaque année dans le tableau I. Dans la cinquième colonne nous donnons la moyenne pondérée de 1934 à 1937 (Moy.).

Tableau I.

	1934.	1935.	1936.	1937.	Moy.	O-C.
Janvier	»	−0.52	−0.32	+0.11	−0.24	+0.17
Février	»	−1.22	−0.72	+0.11	−0.70	−0.03
Mars	»	−1.99	−1.49	+0.01	−1.30	−0.25
Avril	−0^s000.54	−1.32	−0.99	−0.89	−0.99	+0.18
Mai	−0.49	−0.56	−0.39	—	−0.48	+0.20
Juin	−0.14	−0.16	+0.21	—	−0.02	−0.33
Juillet	+2.41	+0.44	+1.48	—	+1.32	+0.09
Août	+2.16	+0.74	+2.01	—	+1.57	+0.05
Septembre	+0.66	+1.24	+1.38	—	+1.15	+0.07
Octobre	−0.94	+0.38	+0.84	—	+0.22	−0.12
Novembre	−1.14	−0.02	+0.34	—	−0.16	+0.02
Décembre	−1.29	−0.16	−0.06	—	−0.40	−0.05

On remarque d'après ce tableau qu'il existe une périodicité annuelle dans les écarts. La moyenne du tableau I provient des pendules à

(1) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 39.

poids (Pa, W) et des horloges à quartz (Ch) dont les résidus séparés indiquent la même périodicité (tableau II). Ces résultats ne dépendent pas des Instituts envisagés, étant donné que les marches de leurs horloges sont rapportées à la moyenne de neuf Observatoires. Cette périodicité doit provenir, en majeure partie, de l'irrégularité de la rotation de la Terre. On remarque une augmentation de la vitesse de rotation durant la période qui s'étend du mois de juillet au mois d'octobre et une diminution pendant les autres mois.

Nous avons cherché les périodes annuelle et semi-annuelle, ainsi que la période de 435 jours (période de Chandler) dans l'irrégularité de la rotation de la Terre. La période de Chandler n'est pas apparente. Les périodes annuelle et semi-annuelle donnent la formule

$$(1)\qquad a = -0^s,00112 \sin(t + 3^h,2) + 0^s,00048 \sin 2(t + 2^h,0),$$

où t est compté à partir du 15 janvier et son unité est de 15 jours.

Dans la dernière colonne (O. — C.) du tableau I nous donnons les résidus entre la moyenne de trois années (colonne Moy.) et la formule (1). On voit que la formule (1) représente les irrégularités de la rotation de la Terre avec une erreur moyenne de $0^s,00013$.

Dans le tableau II nous donnons les corrections des horloges (Corr.)

TABLEAU II.

	Pa.	W.	Ch.	Cor.	O-C.
Janvier	+0,000.07 s	−0.29	−0.54	+0,033.2 s	+3.1
Février	− 0.03	−0.71	−1.37	+ 12.0	+2.1
Mars	− 0.31	−2.31	−1.61	− 27.7	−5.5
Avril	− 0.57	−1.11	−1.24	− 57.8	+0.1
Mai	− 0.97	+0.74	−0.81	− 72.3	+6.1
Juin	− 0.47	+0.89	−0.17	− 72.7	−4.0
Juillet	+ 0.87	+1.54	+1.73	− 32.8	−1.1
Août	+ 1.33	+1.79	+1.66	+ 15.7	+0.5
Septembre	+ 0.70	+0.99	+1.69	+ 50.7	+2.5
Octobre	− 0.07	−0.21	+0.79	+ 57.7	−1.9
Novembre	− 0.27	−0.46	+0.13	+ 52.8	−0.6
Décembre	− 0.23	−0.91	−0.24	+ 40.5	+2.1

imputables aux irrégularités de la rotation de la Terre et les résidus (O. — C.) par rapport à la formule

$$(2)\qquad b = -0^s,06591 \sin(t - 1^h,8) + 0^s,01476 \sin 2t.$$

La Terre est en retard de $0^s,0727$ par rapport à sa position moyenne dans la rotation autour de son axe au mois de juin et en avance de $0^s,0577$ au mois d'octobre, ce qui correspond à l'équateur aux distances de $33^m,7$ et $26^m,8$ respectivement, l'amplitude étant de $60^m,5$.

On peut expliquer ces irrégularités par une variation périodique de la longueur du rayon terrestre. Si la Terre en entier participe à cette variation, il suffit que celle-ci modifie de 4^{cm} la longueur du rayon par rapport à sa valeur moyenne pour que les irrégularités observées dans la rotation se trouvent expliquées. Si la couche extérieure de la Terre participe seule (jusqu'à une profondeur de 100^{km}) au changement du rayon, il faut une variation de 2^m (50 fois plus grande) pour expliquer les irrégularités trouvées.

Les eaux polaires arrivant vers les régions plus basses font varier le moment d'inertie et, par conséquent, peuvent faire varier la vitesse de rotation de la Terre. L'eau polaire, descendant vers l'équateur et élevant la surface de l'océan de 16^{cm} sur une largeur de 25° de chaque côté de l'équateur, ferait varier la vitesse de rotation de la Terre de $0^s,001$ par jour. L'accumulation des neiges et des glaces dans les régions polaires et leur fonte, ainsi que le cycle de la végétation peuvent influencer également la durée de rotation de la Terre.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'azote, apparition de l'allantoïnase et de l'uréase dans les germinations de Nielle* (Agrostemma Githago L). Note de MM. **Arthur Brunel** et **Robert Echevin**, présentée par M. Richard Fosse.

Chez le Lupin, dans les premiers stades du développement de la plante, la dégradation des nucléoprotéides de la graine est mise en évidence par l'augmentation des bases puriques et des uréides qui en dérivent, allantoïne et acide allantoïque (1). En nous adressant à l'*Agrostemma Githago* nous nous sommes proposé de comparer, dans les deux espèces, l'évolution de ces diverses formes d'azote pendant la germination.

Les graines de Nielle ont été ensemencées sur terreau, en pôts placés à l'obscurité. Deux lots de poids égaux renfermant le même nombre de graines ont été constitués, l'un destiné à l'analyse, l'autre à l'ensemen-

(1) R. Echevin et A. Brunel, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 881.

cement; 1000 graines pesaient, à l'état frais, $15^g,48$, à l'état sec $13^g,98$. La récolte des germinations étiolées, débarrassées de leur tégument, a été faite 21 jours après l'ensemencement, le poids frais de 1000 germinations s'élevait à $196^g,3$; après dessiccation dans le vide sur chlorure de calcium, à la température du laboratoire, ces 1000 germinations fournissent $9^g,26$ de matière sèche.

	1000 graines renferment.	1000 germinations renferment.
	mg	mg
Azote protéique	312,1	179,3
» non protéique	108,8	259,3
» total	420,9	438,6
» de l'ammoniac	4,7	34,7
» des amides	8,3	14,7
» purique	5,4	12,7
» de l'allantoïne	5,7	1,7
» de l'acide allantoïque	0	5,4
» de l'urée	0	0

La plante, végétant à l'obscurité, emprunte au sol une quantité d'azote appréciable, de l'ordre de 50^{mg} (1000 téguments, recueillis en même temps que les germinations, renferment 35^{mg} d'azote).

Au cours de la protéolyse, dans les premiers stades du développement, l'azote amidé, l'azote purique et l'azote ammoniacal augmentent; l'augmentation de l'ammoniac est particulièrement importante : $4^{mg},7$ dans les graines, $34^{mg},7$ dans les germinations.

L'ensemble de l'azote des bases puriques et des uréides glyoxyliques passe de $11^{mg},1$ dans les graines à $19^{mg},8$ dans les plantes.

L'acide allantoïque, qui n'existe pas dans la graine, apparaît dans les germinations en même temps que l'allantoïne diminue; cette transformation est vraisemblablement en rapport avec la présence de l'allantoïnase qui apparaît dans les jeunes plantes. Voici, exprimées en milligrammes de substances transformées, les activités enzymatiques des graines et des germinations :

	Activité enzymatique des graines.	Activité enzymatique des germinations.
Uricase	non décelable	non décelable
Allantoïnase	id.	5,8
Allantoïcase	id.	non décelable
Uréase	id.	143

L'activité fermentaire de la poudre de graine est nulle à l'égard de l'acide

urique, de l'allantoïne, de l'acide allantoïque et de l'urée; par contre, dans les germinations âgées de 21 jours on rencontre l'allantoïnase et l'uréase. En outre, la teneur en enzymes augmente au cours du développement : dans les germinations de 7 jours, leur activité était moindre, elle s'élevait respectivement à 4,6 et à 90.

En rapprochant ces résultats de ceux que nous avons obtenus avec le Lupin on observe chez les deux espèces, au cours de la protéolyse qui marque le début du développement de la jeune plante, un parallélisme dans l'évolution de certaines formes d'azote et des enzymes : augmentation des bases puriques, apparition ou augmentation de l'acide allantoïque et de l'allantoïne. Dans les germinations des deux espèces on constate, en outre, la présence de l'allantoïnase, de l'uréase et l'absence d'urée.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Renversement de polarité provoqué dans des boutures de* Salix. Note de M. **Joseph Lefèvre**, transmise par M. Émile Schribaux.

Une expérience classique est rapportée par tous les traités de Botanique pour établir chez les végétaux supérieurs l'existence d'une *polarité morphologique* indépendante de la position des organes dans l'espace. Si l'on place verticalement et en atmosphère humide des boutures de saule, les unes orientées normalement, les autres retournées bout pour bout, l'on constate que, quelle que soit la position des rameaux, les racines latérales ne se forment que dans leur partie *morphologiquement* inférieure (ou basale), tandis que les bourgeons se développent d'autant plus activement qu'ils sont plus voisins de l'extrémité *morphologiquement* terminale.

Les auteurs s'accordent à reconnaître le caractère absolu de la *polarité* ainsi manifestée (cette polarité s'observe aussi facilement sur les boutures de racines, et les horticulteurs en tiennent compte lors de leur plantation).

Au cours des dernières années, beaucoup de travaux ont signalé l'action *rhizogène* de nombreuses substances, soit produites par les plantes (auxines, rhizocaline), soit d'origine extérieure, ou qu'il faut tout au moins considérer comme telles, tant qu'il ne sera pas démontré avec certitude que les plantes observées sont capables de les élaborer régulièrement elles-mêmes et à leur propre usage (indol-β-acétique ou hétéro-auxine; acide indol-butyrique; acide indol-propionique, acide naphtalène-acétique, acide phénylacétique ou α-toluique etc.).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher si l'application locale d'une substance rhizogène à la partie morphologiquement supérieure d'une bouture ne serait pas capable d'affecter la polarité.

Nous avons choisi pour cette expérience l'acide phényl-acétique, dont l'action rhizogène, particulièrement efficace, a été observée, et nous avons utilisé comme matériel des rameaux de deux ans de *Salix Babylonica L.*

Avec ces rameaux, prélevés en végétation (juin) dépouillés de leurs brindilles, et ne présentant plus que des bourgeons latents peu apparents, nous avons préparé des boutures de 30^{cm} à 35^{cm} de longueur.

Dans un vase renfermant sur 6^{cm} de hauteur une solution d'acide phényl-acétique à 0,2 pour 1000 dans l'eau bi-distillée, nons avons fait plonger pendant 48 heures l'extrémité morphologiquement supérieure des boutures. Après ce traitement et un bon lavage, nous avons disposé les boutures traitées, maintenues la tête en bas, dans les conditions de l'expérience ci-dessus rappelées et à la température du laboratoire.

A partir du troisième jour, leurs bourgeons ont commencé à se gonfler, mais, dès le début, le gonflement apparaissait d'autant plus accentué que les bourgeons étaient plus proches de l'extrémité placée en haut (basale). D'ailleurs, ce premier développement, assez général, ne persista que pour les bourgeons d'une zone basale, longue au maximum d'une dizaine de centimètres. Alors que ces bourgeons débourraient et donnaient de jeunes pousses, ceux situés sur le reste de la bouture, vers l'extrémité morphologiquement supérieure s'arrêtaient dans leur croissance.

Par contre, et dès le cinquième jour, des pointes de jeunes racines latérales apparaissaient dans la partie des boutures placée en bas (*région morphologiquement supérieure*), sur une longueur de 10^{cm} environ. Ces racines, vite suivies par d'autres, et toutes assez irrégulièrement réparties dans la zone indiquée, ont poussé rapidement : l'une d'elles atteignait près de 1^{cm} dès le 6e jour (il y a lieu de noter que sur des boutures-témoins, n'ayant subi aucun traitement, placées dans les mêmes conditions, *mais dans le sens normal*, aucune racine n'était encore apparue au 7e jour).

Les rameaux de saule renfermant, dans la profondeur de leur écorce, de nombreux cônes radiculaires latents, à l'état de méristèmes, l'acide phényl-acétique n'a peut-être pas joué, dans le cas présent, le rôle de *rhizogène*, au sens strict du mot, mais seulement déclenché la reprise de vie active et la croissance des ébauches préformées de racines.

En tout état de cause, son application locale a permis d'observer un renversement très net de polarité.

HISTOLOGIE. — *Sur la présence de fibres musculaires striées dans les artères pulmonaires du Rat et de la Souris.* Note de M. **A. Guieysse-Pellissier**, présentée par M. Maurice Caullery.

Chez le Rat blanc et chez la Souris blanche, j'ai constaté dernièrement que, dans le poumon, l'artère pulmonaire et ses ramifications présentent une musculature tout à fait différente de la musculature actuellement classique des artères. Chez ces deux animaux, on a affaire à des fibres musculaires épaisses, striées, à peu près analogues à celles du cœur.

Chez le Rat, que j'ai surtout étudié, au niveau du hile, l'artère pulmonaire présente une épaisseur d'environ $0^{mm},1$; elle est formée presque uniquement de tissu musculaire : on ne voit en effet qu'une très mince couche de fibres élastiques, supportant les noyaux de l'endothélium très aplatis et difficiles à voir sur une coupe; immédiatement au-dessous, apparaît le tissu musculaire; ce sont d'assez grosses fibres, d'environ 7 à 8 μ de largeur, réunies par petits groupes, de deux ou trois, séparés les uns des autres par de minces cloisons fibreuses; le tout repose sur une bande fibreuse assez dense, toutes ces cloisons étant très riches en fibres élastiques.

Dans une coupe transversale d'artère, ces fibres se montrent coupées sous diverses incidences; le plus souvent elles sont coupées perpendiculairement à leur longueur, mais il n'est pas rare d'en rencontrer qui sont coupées obliquement, ou même tout à fait parallèlement, apparaissant presque entières, lorsque le vaisseau est bien coupé normalement à l'axe. En fait, ces fibres forment autour du vaisseau une sorte de réseau sans direction bien précise.

Cette disposition se poursuit sur des artères très fines ; on peut voir ainsi des artères qui ne mesurent plus que 250 μ présenter encore une couche continue de fibres striées, mais alors il n'y en a plus qu'une seule qui, dans quelques cas, se montre dans toute sa longueur, entourant l'artère en formant ainsi un petit sphincter ondulé.

La structure de ces fibres est la même que celle du cœur; fibres sans sarcolemme, disposées en réseau ; les fibrilles sont très fines, la striation est assez difficile à voir et demande une coloration à l'hématoxyline au fer parfaite; elle présente une alternance de disques clairs et de disques foncés très petits, mais très réguliers. Les noyaux sont centraux, assez clairs, entourés d'une petite zone de protoplasma.

Dans des artérioles, nous avons vu plusieurs fois les fibres musculaires cesser brusquement et n'être pas remplacées par des fibres lisses, le système musculaire s'arrête alors à ce niveau.

Tout ce système est en somme la prolongation de celui des fibres du cœur; il doit donc être animé de battements réguliers et nous signalerons, qu'à la base de l'artère pulmonaire, près du cœur, nous avons rencontré un petit ganglion nerveux accolé à la paroi artérielle.

Les faits sont les mêmes chez la Souris blanche.

Cette disposition nous paraît intéressante, car elle doit certainement entraîner une physiologie spéciale de la circulation pulmonaire chez ces animaux.

D'autre part, on observe aussi d'assez gros vaisseaux, où les fibres musculaires sont lisses; il s'agit là évidemment des veines pulmonaires.

HÉMATOLOGIE. — *Étude mathématique de la cinélyse*. Note de MM. **Maurice Villaret, Henri Bénard, Louis-Justin Besançon** et Mlle **Andrée Abadi**, présentée par M. Charles Achard.

On entend par cinélyse l'étude de la cinétique de l'hémolyse *in vitro* [1]. Dans cet exposé nous parlerons seulement des courbes de cinélyse telles que nous les avons obtenues grâce au photomètre de Vernes, Bricq et Yvon. Il faut d'abord rappeler qu'avec cet appareil la partie initiale de l'hémolyse échappe à l'examen; nous n'avons donc étudié que la partie restante de la courbe, qui nous a permis seule d'arriver à d'intéressantes conclusions.

Une émulsion globulaire pouvant être assimilée à une suspension de grosses particules, on peut admettre qu'elle obéit aux lois énoncées par Cheneveau et Audubert et que la densité optique D, lue au photomètre, est proportionnelle à la concentration c en globules non hémolysés

$$D = kc,$$

k étant une constante liée à l'appareil.

Or il est facile d'établir que les courbes obtenues en portant en ordonnées les valeurs de la densité optique et en abscisses le temps t compté en secondes

[1] MM. Maurice Villaret, *La Cinélyse*; H. Bénard, L.-Justin Besançon, Mlle A. Abadi, *C. R. de la Soc. de Biol.*, 22, 1937 (sous presse).

sont des hyperboles équilatères d'équation

$$D = \frac{a}{t} + b,$$

a et *b* étant des constantes.

Cette formule n'est pas valable au voisinage de $t = 0$, mais rend suffisamment compte des résultats expérimentaux à partir de $t = 25$ à 30 pour 100 du temps total d'hémolyse. D'ailleurs, les résultats de Ponder (²) montrent qu'au début la courbe s'incurve un peu en *s* italique.

De l'application de cette formule à de nombreuses courbes correspondant à des cas normaux et pathologiques, on déduit aisément que *b* varie très peu; c'est une constante de préparation caractérisant la densité optique du milieu examiné sans les globules. Par contre les valeurs de *a* varient beaucoup suivant chaque sang examiné : *a* représente donc un facteur spécifique de chaque sang. Et l'on voit, en examinant la formule

$$kc = \frac{a}{t} + b,$$

que, plus *a* est grand, plus grand est le nombre *c* de globules non hémolysés à l'instant *t*. Or, si l'on rappelle que l'allongement du temps d'hémolyse des globules révèle dans la majorité des cas le caractère pathologique de ceux-ci (quant à leur cinétique d'hémolyse), on doit conclure que le facteur *a* renseigne sur le nombre relatif de globules rouges malades et apporte en clinique un facteur numérique d'altération globulaire.

D'autre part, si l'on trace les courbes de la résistance globulaire en portant en ordonnées les pourcentages *y* d'hémoglobine sortie et en abcisses les concentrations *x* des solutions hypotoniques chlorurées, on obtient les courbes bien connues en *s* italique de la résistance globulaire. La quantité *z* de globules hémolysés peut être considérée comme proportionnelle à l'hémoglobine sortie (l'hémolyse devant être un phénomène brutal, ce que de nombreux auteurs on déjà prouvé). On a donc

$$z = Ky.$$

Si l'on veut connaître les courbes $F(x)$ donnant *z* en fonction des concentrations *x* des solutions hypotoniques, on a

$$dz = F(x)\,dx,$$

(²) Ponder, *The Mammalian Red Cells and the Properties of Haemolytic Systems*, Berlin, 1934.

c'est-à-dire que

$$F(x) = \frac{dz}{dx} - K\frac{dy}{dx}.$$

Les courbes $F(x)$ sont donc les courbes dérivées des courbes de résistance globulaire : ce sont des courbes en cloche.

On voit que l'on peut ainsi définir ce que nous appellerons *la sensibilité globulaire*, le nombre de globules détruits pour une variation infiniment petite de concentration saline; cette sensiblité étant donc d'autant plus grande que le nombre de globules détruits pour cette variation est plus grand.

Enfin il est important de constater, en examinant les courbes de cinélyse et les courbes en cloche de sensibilité globulaire, qu'il n'y a entre elles ni entre leurs constantes aucune relation, et que, par conséquent, la cinélyse et la résistance globulaire étudient chacune un aspect bien différent du phénomène hémolytique.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'action antiglycogénolytique de l'insuline.* Note de M. **Léon Képinov**, présentée par M. Paul Portier.

Dans des Notes (¹) sur la synergie de l'adrénaline et de l'hormone hypophysaire, nous avons mis en évidence le mécanisme même de l'action glycogénolytique de l'adrénaline et l'importance considérable du lobe antérieur de l'hypophyse dans ce mécanisme.

Nos recherches ont démontré que le foie de grenouille normale contient une substance nécessaire à l'adrénaline pour exercer son action glycogénolytique, et nous avons pu apporter la preuve que cette substance est l'hormone hypophysaire. En effet, le glycogène du foie (et très probablement le glycogène du muscle) n'est attaquable ni par l'adrénaline en l'absence d'hormone hypophysaire ni par l'hormone hypophysaire en l'absence d'adrénaline. La glycogénolyse dans l'organisme est normalement déterminée par une action couplée de ces deux hormones, c'est-à-dire par la synergie de l'adrénaline et de l'hormone hypophysaire. Dans cette synergie l'action glycogénolytique proprement dite appartiendrait, croyons-nous, à l'adrénaline, tandis que le rôle de l'hormone du lobe antérieur de l'hypophyse serait d'exercer sur le glycogène une influence telle qu'elle le rendrait attaquable par l'adrénaline.

(¹) *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 808 et 1218.

A ce système hyperglycémiant, adrénaline, hormone hypophysaire, s'oppose, dans le mécanisme de la régulation de la glycémie, un facteur antagoniste, hypoglycémiant : l'insuline.

En nous basant sur les résultats de nos expériences mentionnées ci-dessus, et en tenant compte de l'antagonisme de l'hormone hypophysaire et de l'insuline, nous nous sommes demandé si l'insuline, dans son action hypoglycémiante, n'intervenait pas dans le mécanisme de la glycogénolyse *hypophyso-adrénalinique* dans un sens opposé à celui de l'hormone hypophysaire.

Nous avons étudié l'influence de l'insuline sur l'action glycogénolytique de l'adrénaline par le procédé de perfusion du foie de grenouille tel que nous l'avons antérieurement appliqué.

Au cours de ces expériences, nous perfusons le foie de grenouilles normales (grenouilles de la saison d'été) pendant les 30 premières minutes avec du liquide Locke-Tyrode pur et exempt de sucre, puis, après avoir recueilli, en 8 minutes, pour le dosage du glucose, un échantillon de 25^{cm^3} du liquide sortant du foie, nous continuons la perfusion avec 100^{cm^3} de Locke-Tyrode, additionné de 3 unités cliniques d'insuline ([2]); au bout de 12 minutes nous effectuons un deuxième prélèvement de 25^{cm^3} de perfusat. Dès que cet échantillon est prélévé (en 8 minutes) nous introduisons dans le courant du liquide de perfusion contenant l'insuline 1^{cm^3} d'une solution d'adrénaline à 1 pour 1000000. Lorsque ce liquide de perfusion est presque totalement utilisé (3-4 minutes après l'injection d'adrénaline) nous poursuivons la perfusion avec du liquide Locke-Tyrode pur. Nous commençons, 11-12 minutes après l'injection de l'adrénaline, le prélèvement du 3e échantillon pour le titrage du glucose. Ainsi l'injection d'adrénaline est effectuée 50 minutes après le début de l'expérience de perfusion.

Les résultats des expériences ainsi conduites nous ont montré que l'adrénaline injectée tout au début de la perfusion ne provoque plus de glycogénolyse dans un foie ayant subi l'influence de l'insuline pendant une vingtaine de minutes. En effet, dans 9 expériences sur 12, l'injection de l'adrénaline ne provoque aucune augmentation de glucose dans le liquide sortant du foie; dans trois seulement, elle ne détermine qu'une faible augmentation ($1^{mg},1$ à $1^{mg},2$ de glucose dans 100^{cm^3} de perfusat).

([2]) L'insuline employée est l'*Endopancrine* Deslandre.

Ainsi un foie de grenouille normale soumis à l'action de l'insuline se comporte vis-à-vis de l'action glycogénolytique de l'adrénaline comme le foie de grenouille hypophysectomisé, ou comme le foie de grenouille normale longuement lavé.

Dans 9 expériences témoins réalisées en même temps que les précédentes sur des grenouilles du même stock, l'injection de l'adrénaline, effectuée exactement dans les même conditions, mais toutefois en l'absence d'insuline, provoque une glycogénolyse dont le taux moyen est de $4^{mg},38$ pour 100^{cm^3}.

Les résultats de ces expériences nous permettent de conclure que l'insuline empêche l'effet glycogénolytique de l'adrénaline, *c'est-à-dire possède une action antiglycogénolytique*. Ils montrent en outre que l'insuline et l'hormone hypophysaire sont antagonistes non seulement par l'effet final de leur action, mais aussi par leur mode d'action. L'insuline, de même que l'hormone hypophysaire, agit sur la glycogénolyse adrénalinique, mais dans un sens opposé : tandis que l'hormone hypophysaire rend possible cette glycogénolyse, l'insuline l'empêche et contribue, par ce mécanisme, à diminuer la production du glucose, et ainsi à abaisser le taux de la glycémie.

Nous poursuivons actuellement l'étude de l'influence de l'hormone hypophysaire et de l'extrait tissulaire sur l'action antiglycogénolytique de l'insuline.

HÉMATOLOGIE. — *Leucocytose nutriciale chez les Reptiles en mauvaise condition de captivité.* Note de M. **René Salgues**, présentée par M. Charles Achard.

Au cours de nos examens de sang, nous avons constaté d'assez fortes variations numériques et morphologiques chez des sujets de même espèce, d'âge à peu près égal, selon que l'on s'adressait à des spécimens capturés depuis peu ou conservés en captivité pendant plusieurs semaines. Certes, nous n'ignorions pas que beaucoup de causes pouvaient les justifier, même en présence d'un bon état de santé apparent. La répétition régulière d'un même fait dans une multitude d'observations nous autorise à affirmer l'existence d'une leucocytose légère, de règle chez plusieurs espèces en captivité se comportant mal par refus de nourriture, leucocytose du type lymphocytose.

Nos expériences ont porté sur deux espèces de Lézards, *Lacerta vivipara* et *L. viridis*, et deux espèces de Serpents, *Vipera aspis* et *Tropidonotus viperinus*. Tous autres facteurs intervenant à égalité, l'on s'aperçoit que maintenus en captivité, *Lacerta vivipara* ne s'alimente qu'irrégulièrement ou même plus du tout et que *Vipera aspis* refuse toute nourriture; que, au contraire, *Lacerta viridis* et *Tropidonotus viperinus* vivent, s'agitent et chassent leur proie comme à l'habitude, mieux même, puisque dans un espace restreint, milieu aérien pour le premier et aquatique pour la seconde, ils trouvent à portée une nourriture copieuse, constamment renouvelée et à discrétion.

Estimant, en moyenne, d'après nos recherches propres, pour des sujets *récemment capturés*, à 1 132000 le nombre d'érythrocytes et à 8300 celui des leucocytes chez *Lacerta vivipara*, soit 1 gl. bl. pour 136 gl. rouges; 850000 et 6100 chez *L. viridis*, soit 1 gl. bl. pour 139 gl. rouges; 1410000 et 7300 chez *Vipera aspis*, soit 1 gl. bl. pour 193 gl. rouges; 909000 et 5400 chez *Tropidonotus viperinus*, soit 1 gl. bl. pour 168 gl. rouges, nous trouvons, pour des sujets *conservés* pendant quelques semaines *en captivité*, 1 100 000 érythrocytes et 11400 leucocytes chez *Lacerta vivipara*, soit 1 gl. bl. pour 96 gl. rouges; 830000 et 6000 chez *L. viridis*, soit 1 gl. bl. pour 138 gl. rouges; 1310000 et 10000 chez *Vipera aspis*, soit 1 gl. bl. pour 131 gl. rouges; 1000000 et 5400 chez *Tropidonotus viperinus*, soit 1 gl. bl. pour 185 gl. rouges.

Nous concluons, par rapprochement de ces indices, à une leucocytose sans anémie concomitante chez les Reptiles, privés de liberté, mangeant mal et même refusant de s'alimenter, leucocytose imputable seulement à ce dédain prononcé pour la nourriture, puisque nous n'observons aucune modification du taux de globules blancs chez les espèces qui, placées dans les mêmes conditions de stabulation, acceptent de s'alimenter.

Les frottis, colorés au May Grumwald-Giemsa ou au Triacide d'Ehrlich, montrent, chez *Lacerta vivipara* captif et *L. viridis*, à côté de lymphocytes typiques moyens et petits, d'autres plus grands à noyau nettement coloré et à cytoplasme hyalin sans granulations, tous en proportions plus fortes que normalement chez *Lacerta vivipara*. L'augmentation paraît se faire aux dépens des mononucléaires, des éosinophiles, plus réguliers de dimensions qu'à l'ordinaire, des basophiles.

	Lacerta vivipara.		Lacerta viridis	
	Libre.	Captif.	Libre.	Captif.
Lymphocytes	62	85	74	74
Mononucléaires	7	2	8	7,5
Éosinophiles	12	2,5	12	12
Neutrophiles	8	7	3	2,5
Basophiles	9,5	3,5	3	2,5
Divers	1,5	»	»	1,5

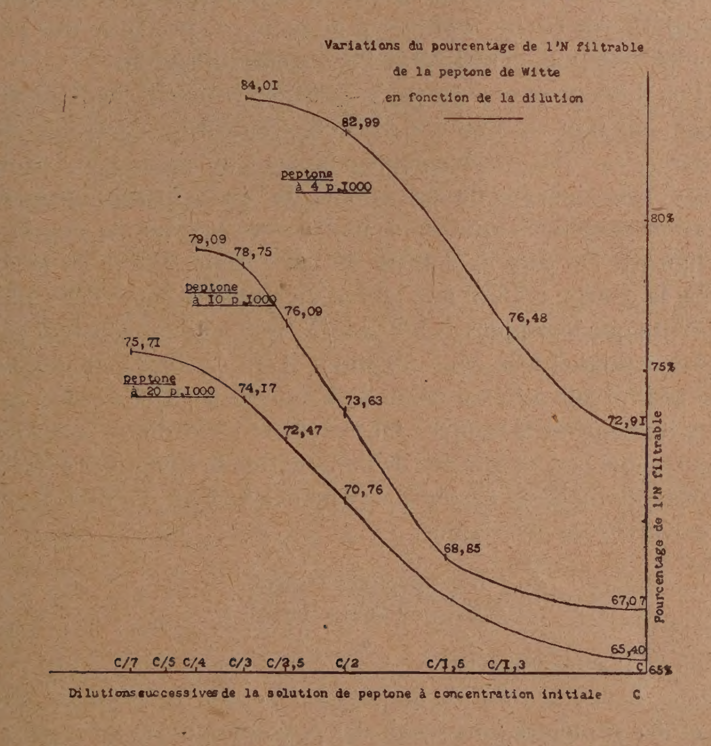
Traités dans les mêmes conditions, les frottis de sang de *Vipera aspis* laissent apercevoir un très grand nombre de lymphocytes vrais, moyens, mais surtout petits, plus élevé chez l'animal captif avec toutefois moins de lymphocytes spécialisés, l. neutrophiloïdes de Lœwenthal. L'accroissement du taux lymphocytaire entraîne une diminution du nombre des éosinophiles, plus gros, à granulations en bâtonnet et à noyau excentrique, de celui des basophiles, très petits, paraissant dépourvus de noyau et à granulations vivement teintées et surtout de celui des neutrophiles. Chez *Tropidonotus viperinus*, l'on constate peu de différences entre les frottis de sang des sujets captifs ou libres. Le Giemsa met remarquablement en évidence les granulations des neutrophiles. Les proportions des divers éléments sont maintenues, sauf peut-être en ce qui concerne les grands mononucléaires, dont le nombre paraît réduit.

	Vipera Aspis.		Tropidonotus Viperinus.	
	Libre.	Captif.	Libre.	Captif.
Lymphocytes	36	71	40	43
Mononucléaires	5	5	3	1
Éosinophiles	21	11	7	8
Neutrophiles	33	9,5	32	25
Basophiles	5	3	16,5	22
Divers	—	0,5	1,5	1

Cette lymphocytose nutriciale *par inappétence* n'avait pas été, que nous sachions, mise encore en relief. Ces modifications morphologiques n'ont d'ailleurs rien à voir avec celles observées au cours du jeûne hibernal; nous discuterons celles-ci dans une contribution prochaine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'adsorption des polypeptides par les protéides. Comportement d'une solution de peptone.* Note (¹) de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Lorsque des polypeptides sont déversés en quantités importantes dans le sang (par exemple à la suite de la nécrobiose de tissus néoplasiques par les rayons X et leur résorption), on doit s'attendre logiquement à déceler,



par les méthodes de dosage d'usage courant, l'augmentation du taux de ces polypeptides dans le plasma sanguin.

Or, l'emploi des méthodes de dosage habituelles ne permet pas ordinairement de déceler cet excès supposé de polypeptides dans le plasma.

(¹) Séance du 21 juin 1937.

On peut donc se demander si, en présence de protéides, les polypeptides restent à l'état libre ou si, au contraire, adsorbés par les protéides, ils suivent le sort de ceux-ci lors de la défécation et échappent ainsi au dosage.

Nous avons d'abord étudié le comportement d'une solution de peptone de Witte. On sait qu'une telle solution est constituée par un mélange de produits de désagrégation, à divers degrés, de protéides, depuis les acides aminés simples jusqu'à certaines grosses fractions encore colloïdales et précipitables par le sulfate d'ammonium à saturation. L'addition d'un volume égal d'acide trichloracétique à 20 pour 100 précipite une partie de la solution peptonique, le restant de l'azote étant filtrable.

Or, si l'on dilue progressivement la solution initiale de peptone et si l'on répète, bien entendu en présence d'une concentration constante de défécant, le dosage sur des prélèvements contenant une quantité d'azote total constante, il est remarquable que le taux de l'azote filtrable présente une augmentation caractéristique dans une certaine zone de concentration (voir la figure). De part et d'autre de cette zone, l'effet de la dilution s'atténue et la courbe traduit une ascension localisée entre deux plateaux.

Il en résulte que le rapport N filtrable/N total n'est ni constant ni directement proportionnel à la concentration. Il lui est relié par une fonction complexe assimilable à l'expression de Freundlich ($X/M = aC^n$) et représentée par les courbes ci-contre. On est donc en droit de considérer ces variations comme la conséquence de l'adsorption des peptides filtrables sur les fractions colloïdales de la solution; plus exactement, l'allure des courbes traduit les variations du rapport

$$\frac{\text{N des peptides adsorbés}}{\text{N des protéides adsorbants}}$$

en fonction de la concentration.

En résumé, dans une solution de peptone mettant en présence des polypeptides et des protéides, une partie des polypeptides est fixée par adsorption sur les protéides et échappe au dosage parce qu'elle est floculée en même temps que la partie colloïdale lors de la défécation.

La séance est levée à 15h40m.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1937.

L'Anaphylaxie expérimentale et humaine, par Pasteur Vallery-Radot, G. Mauric et Mme Holtzer (ex-Hugo). Paris, Masson et Cie, 1937; 1 vol. 24cm,5 (présenté par M. F. Mesnil).

La médecine morphologique, par A. Thooris. Paris, G. Doin et Cie, 1937; 1 vol. 27cm (présenté par M. E. Leclainche).

Volume publié à la Mémoire de *Julien Costantin* (1857-1936), par Louis Blaringhem, in *Annales des Sciences naturelles*, 10e série, t. XIX, *Botanique*. Paris, Masson et Cie, 1937; 1 vol. 25cm (présenté par M. M. Molliard).

La Marine française, par Marc Benoist, in *Collection « La France vivante »*. Paris, J. de Gigord, s. d.; 1 vol. 21cm,5 (présenté par M. L. Guillet).

L'Aviation militaire française, par Pierre Barjot, in *Collection « La France vivante »*. Paris, J. de Gigord, s. d.; 1 vol. 21cm,5 (présenté par M. L. Guillet).

L'Aviation civile française, par Jean Romeyer, in *Collection « La France vivante »*. Paris, J. de Gigord, s. d.; 1 vol. 21cm,5 (présenté par M. L. Guillet).

Le Rail, la Route et l'Eau, par Jules Antonini, in *Collection « La France vivante »*. Paris, J. de Gigord, s. d.; 1 vol. 21cm,5 (présenté par M. L. Guillet).

L'Armée française, in *Collection « La France vivante »*. Paris, J. de Gigord, s. d.; 1 vol. 21cm,5 (présenté par M. L. Guillet).

Des Anticipations de Jules Verne aux Réalisations d'aujourd'hui, par A. Jacobson et A. Antoni, in *Collection « La France vivante »*. Paris, J. de Gigord, s. d.; 1 vol. 21cm,5 (présenté par M. G. Claude).

La Métallurgie et les Mines, par Léon Guillet, in *Collection « La France vivante »*. Paris, J. de Gigord, s. d.; 1 vol. 21cm,5 (présenté par M. L. Guillet).

Précis de Biologie végétale, par A. Guilliermond et G. Mangenot. Paris, Masson et Cie, 1937; 1 vol. 20cm (présenté par M. A. Guilliermond).

Chaleur solaire et Chaleur terrestre, par C. Mairin. Château-Thierry, Imprimerie moderne Gaston Cagniard, 1937; 1 fasc. 20cm,5.

Catalogue des manuscrits de la Société de médecine et de chirurgie de La Rochelle, par le Dr Jean Torlais. La Rochelle, Imprimerie de l'Ouest, 1937; 1 fasc. 24cm.

Hérédité, Mutation et Évolution. L'œuvre de Hugo de Vries, présentée au Palais de la Découverte de l'Exposition internationale de Paris, 1937, par Louis Blaringhem, P. Bertrand, P. Guérin, Th. J. Stomps. Paris, Masson et Cie, 1937; 1 fasc. 20cm.

La zone géodésique antipode, par E. Fichot et P. Gerson. Extrait des *Annales hydrographiques* de 1937, n° 1329. Paris, Imprimerie nationale, 1937; 1 fasc. 23cm.

La fluorescence en biochimie, par Charles Dhéré, in *Les Problèmes biologiques*,

t. XXI. Paris, Les Presses universitaires de France, 1937; 1 vol. 25^{cm} (présenté par M. L. Lapicque).

Contribution à l'étude des Réserves naturelles et des Parcs nationaux, par A. Aubreville, A. Barbey, E. N. Barclay, C. Bressou, P. Chouard, J. et M.-L. Dufrénoy, F. Evrard, A. Feuillée-Billot, J. Fudakowski, H. Humbert, L. Joleaud, A. Joubert, L. Lavauden, P. Marié, G. Petit, P. de Peyerimhoff, E. G. Racovitza, M. Tallon, C. Valois, V. Van Straelen, P. Vayssière, in *Société de biogéographie,* t. V. Paris, Paul Lechevalier, 1937; 1 vol. 25^{cm} (présenté par M. A. Chevalier).

The Reactions of Pure hydrocarbons, par Gustav Egloff. New-York, Reinhold publishing Corporation, 1937; 1 vol. 23^{cm},5.

British Polar Year Expedition Fort Rae, N. W. Canada, 1932-1933, publié sous la Direction de The British national Committee for the Polar Year. Vol. I, *Discussion of Results;* vol. II, *Tables.* London, The Royal Society, 1937; 2 vol. 31^{cm},5 (en langue anglaise).

Barrages, par Léopold Escande. Paris, Hermann et Cie, 1937; 1 vol. 25^{cm},5 (présenté par M. Ch. Camichel).

Carte géologique de la Suisse, 1/25000e feuille : 485 *Saxon-Morcles,* par M. Lugeon, E. Argand, N. Oulianoff, M. Reinhard, E. Poldini. Berne, A. Franke S. A., 1937; 1 pl. 65^{cm} × 97^{cm},5.

Atlas géologique de la Suisse 1/25000e, feuille : 485 *Saxon-Morcles,* avec annexe de la feuille : 526 *Martigny. Notice explicative,* par Maurice Lugeon et Émile Argand. Berne, A. Francke S. A., 1937; 1 fasc. 21^{cm},5.

ERRATA.

—

(Séance du 28 décembre 1936.)

Note de MM. *Paul Laffitte* et *André Parisot*, Sur la détonation du nitrate d'ammonium :

Page 1518, tableau, *au lieu de*

Penthrite.

60	3620	80	2730
70	2660	90	1600

lire

60	3590	80	2470
70	2750	90	1920